

PHASENÜBERGÄNGE UND KORRELATION VON
WASSERSTOFF IN $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x$ -LEGIERUNGEN

VON

WILHELM FENZL

JUNI
1983



LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

MÜNCHEN

FAKULTÄT FÜR PHYSIK



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554013_0064

PHASENÜBERGÄNGE UND KORRELATION VON
WASSERSTOFF IN $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x$ -LEGIERUNGEN

Dissertation der Fakultät für Physik
der Ludwigs-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Wilhelm Fenzl
aus München

München, den 21. Juni 1983

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. J. Peisl

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. H. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung: 4.8.83

ZUSAMMENFASSUNG

Die Elemente Niob und Molybdän können eine lückenlose Mischkristallreihe mit kubisch raumzentrierter Struktur bilden. Aus Literaturdaten und Messungen der Gitteraufweitung und des Debye-Waller-Faktors kann entnommen werden, daß sich die für den gelösten Wasserstoff relevanten Eigenschaften von $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x$ -Legierungen stetig mit dem Mo-Gehalt x ändern.

Phasenübergänge von Wasserstoff in $\text{Nb}_{95}\text{Mo}_5$ und $\text{Nb}_{90}\text{Mo}_{10}$ wurden mit Röntgenbeugung untersucht. Die Phasengrenzen des α - α' -Übergangs sind empfindlich vom Mo-Gehalt der Legierung abhängig; sie werden zu tieferen Temperaturen verschoben. Der α' - β -Phasenübergang wird nur wenig verändert.

Die Ergebnisse der Experimente stehen nicht im Einklang mit Abschätzungen, die sich nur auf die elastische Wechselwirkung beziehen.

Um Aufschluß über die Phasenübergänge von Wasserstoff in Nb-Mo-Legierungen zu gewinnen, wurden Experimente zur diffusen Verzerrungsstreuung der Protonen durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, daß die Fouriertransformierte der Paarkorrelation von Wasserstoff in Metallen über die diffuse Verzerrungsstreuung ermittelt werden kann. Als Teilaspekt davon erhält man im langwelligen Bereich die Spinodaltemperaturen der mikroskopischen Moden. Sie werden in vergleichbarem Maße wie die α - α' -Phasengrenzen zu tieferen Temperaturen verschoben, wenn Mo zu Nb legiert wird.

Aus den Ergebnissen der Experimente kann man schließen, daß die langreichweitige elastische Wechselwirkung nicht für die Veränderung der Phasenübergänge von Wasserstoff in Nb-Mo-Legierungen verantwortlich sein kann.

An einem einfachen Modell wird gezeigt, wie die von der Mo-H-Wechselwirkung eingeführte Unordnung die Erniedrigung der Spinodaltemperaturen und damit auch der Phasengrenzen bewirken kann.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung und Fragestellung	1
2. Grundlagen	5
2.1 Wasserstoff in Metallen	5
2.2 Eigenschaften von $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x$ -Legierungen	7
2.3 Wasserstoff in Nb-Legierungen	13
3. Einzelheiten der Experimente	15
3.1 Anordnung für die Röntgenbeugung	15
3.2 Streugeometrie	18
3.3 Wasserstoffbeladung	19
3.4 Die Proben und ihre Präparation	19
4. Gitteraufweitung durch Wasserstoff	23
5. Der Thermische Debye-Waller-Faktor	25
6. Phasenübergänge im $\alpha - \alpha'$ - und $\alpha' - \beta$ -Bereich	28
6.1 Die kontinuierliche Methode und ihre Ergebnisse	28
6.2 Diskussion der Phasengrenzen	35

7.	Verzerrungsstreuung und Korrelation von Wasserstoff in Metallen	40
7.1	Theorie der Verzerrungsstreuung	40
7.2	Meßablauf und Auswertung	50
7.3	Interferenz der Streuung von Mo und H	60
7.4	Spinodalttemperaturen der mikroskopischen Moden	62
8.	Einfluß von Unordnung auf die Phasenüber- gänge von Wasserstoff in Legierungen	69
9.	Zusammenfassende Diskussion	77
	Literaturverzeichnis	79

1. EINLEITUNG UND FRAGESTELLUNG

Wasserstoff in Metallen gehört zu einer Gruppe von Festkörpern, bei denen sich eine leicht bewegliche Komponente A im periodischen Potential eines Gitters B bewegt. Andere Beispiele für Verbindungen dieses Typs sind schnelle Ionenleiter oder Intercalationsverbindungen. Sie vereinen Eigenschaften von Festkörpern und Flüssigkeiten miteinander, ein Umstand, der sie für viele Anwendungen interessant macht. Die technologischen Aspekte, die mit der Erforschung von Wasserstoff in Metallen verknüpft sind, umfassen so unterschiedliche Gegenstände wie das Problem der Wasserstoffversprödung von Werkstoffen oder die sichere Speicherung von Wasserstoff für den Betrieb von Fahrzeugen. Von praktischem Interesse sind in diesem Zusammenhang Legierungen, die je nach Anwendung recht unterschiedlichen Anforderungen genügen müssen. Die Entwicklung dieser Legierungen hängt heute noch weitgehend von der Erfahrung der Metallurgen ab, die sich auf empirisch gewonnene Regeln stützen.

Über Wasserstoff in Metallen gibt es eine Reihe von Vorstellungen, die heute allgemein akzeptiert werden. Mit an erster Stelle steht die Beschreibung der Protonen im Metall durch ein Gittergas mit elastischer Wechselwirkung/1/. Die Phasenumwandlung vom Gittergas (α) zur Gitterflüssigkeit (α') kann von der Theorie gut beschrieben werden /2/. Es gilt als gesichert, daß die elastische Wechselwirkung eine wesentliche Rolle beim α - α' - Übergang spielt.

Die elastischen Konstanten, die neben der Gitteraufweitung die elastische Wechselwirkung bestimmen, werden durch Zulegieren eines anderen Elements zum Metall verändert.

Wir haben die Frage gestellt, ob sich die damit verbundene Änderung der elastischen Wechselwirkung in den Phasengrenzen nachweisen läßt.

Auch die Spinodalttemperaturen der Dichtefluktuationen werden von der Wechselwirkung der Protonen festgelegt. Die makroskopischen Moden, deren Wellenlänge vergleichbar mit der Probendimension ist, können mit dem Gorskyeffekt untersucht werden / 1/. Die mikroskopischen Moden, die nicht mehr von den Randbedingungen an der Oberfläche abhängen, sind mit Streuexperimenten nachgewiesen worden /30/. Wir haben uns auf die Untersuchung der letzteren beschränkt, da bei ihnen nicht der formabhängige Teil der elastischen Wechselwirkung eingeht.

Nun ändern sich aber in einer Legierungsreihe $A_{1-x}B_x$ nicht nur die makroskopischen Eigenschaften mit x . Im Gegensatz zum reinen Metall ist eine Unordnung auf mikroskopischer Ebene vorhanden. Die Kopplungskonstanten zwischen den Metallatomen fluktuieren räumlich und ebenso die Bindungsenergie eines Protons. Die Frage, welchen Einfluß diese Unordnung auf die Phasenübergänge von Wasserstoff in Metallen hat, ist erst in einem späteren Stadium der Arbeit in den Vordergrund gerückt.

Eine Legierung wie etwa Eisen-Titan, die schon in größerem Umfange zur Speicherung von Wasserstoff eingesetzt wird, eignet sich nicht für die Untersuchung der vorher gestellten Fragen. Das Phasendiagramm der Legierung ohne Wasserstoff ist schon ziemlich kompliziert /3/. Die zu untersuchende Legierung sollte selbst keine Phasenumwandlungen aufweisen, damit die Interpretation der Meßergebnisse nicht unnötig erschwert oder unmöglich gemacht wird.

Das Element Niob bildet mit seinen Nachbarelementen Vanadium (V), Tantal (Ta) und Molybdän (Mo) lückenlose Mischkristallreihen, die dieses Kriterium erfüllen /3/. Ein nicht zu unterschätzender Vorteil ist dabei, daß Niob-Wasserstoff zu den am intensivsten untersuchten Metall-Wasserstoff-Systemen zählt. Unsere Wahl fiel schließlich auf die Legierungen $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x$, da über diese umfangreiche Daten der Materialeigenschaften, wie etwa elastische Konstanten /4/, Phononendispersion /5/ oder Elektron-Phonon-Wechselwirkung /6/, in der Literatur zu finden sind. Die Frage, ob die $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x$ -Legierungen untereinander und mit reinem Niob bezüglich Ihres Verhaltens gegenüber Wasserstoff vergleichbar sind, soll anhand der Literaturdaten und zusätzlichen Messungen beantwortet werden.

Die Methoden, die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, sind dem Gebiet der Röntgenstreuung entnommen. Sie haben sich bei der Untersuchung vieler Fragen bewährt, die im Zusammenhang mit Wasserstoff in Metallen auftreten. Die Messung der Gitterkonstante in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration führt zur Spur des Kraftdipolensors eines Protons und mit Hilfe dieser Information können dann Phasengrenzen untersucht werden. Über die Details des Verzerrungsfeldes eines Protons gewinnt man Aufschluß aus der diffusen Streuung zwischen den Braggreflexen und aus der Messung der integrierten Intensität der Braggreflexe. In dieser Arbeit wurde der Versuch unternommen, die Korrelation der Protonen untereinander und mit anderen Defekten aus der diffusen Verzerrungsstreuung zu erhalten. Die Methode ist komplementär zur bekannten Nahordnungsstreuung, die auf dem Unterschied der Streulängen zweier Komponenten einer Legierung basiert. Sie ist nicht auf Protonen in Metallen beschränkt und kann im Prinzip bei allen Punktdefekten, mit denen Gitterverzerrungen verbunden sind, angewandt werden.

Die Röntgenbeugung hat gegenüber der Neutronenbeugung den Vorteil, daß sie mit kleinen Proben auskommt und von der inkohärenten Streuung der Protonen nicht betroffen ist.

2. GRUNDLAGEN

2.1 Wasserstoff in Metallen

Im folgenden Abschnitt werden einige gängige Vorstellungen über Wasserstoff in Metallen kurz erwähnt, auf die später direkt oder indirekt bezug genommen wird.

Die Struktur der kubisch raumzentrierten (bcc) Metalle, zu denen Niob und $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x$ zählen, stellt mehrere Zwischen-gitterplatztypen dem eingelagerten Proton zur Verfügung, die wegen der Anordnung der benachbarten Metallatome als Tetraeder-, Oktaeder-, Hexaeder- -plätze bezeichnet werden. Vor einer Strukturbestimmung steht die Frage, ob das Proton im Metall überhaupt lokalisiert ist. Theoretische und experimentelle Argumente sprechen dafür, daß die Protonen im Metall keine Bänder wie die Elektronen bilden, daß sie also lokalisiert sind /8/. Von dieser Voraussetzung gehen die Theorien aus, die über die Gitterstatik die Verzerrung des Metallgitters und die elastische Wechselwirkung berechnen /9/. In den bcc-Metallen werden mit wenigen Ausnahmen die Tetraederplätze als Position der Protonen bevorzugt, die aber wegen der Schwingungs- und Sprungbewegung nur als Mittelwert aufzufassen sind. Eine Strukturbestimmung von Wasserstoff in Legierungen steht noch aus. Man muß damit rechnen, daß in der Nähe der substitutionellen Fremdatome andere Plätze als im reinen Metall energetisch günstiger werden /10/.

Die hohe Beweglichkeit der Protonen ermöglicht es, daß der Wasserstoff, nachdem die Moleküle an der Oberfläche dissoziiert sind, innerhalb kurzer Zeit makroskopische Strecken in einer Probe zurücklegen kann. Phasenübergänge, sofern sie auftreten, können im allgemeinen unter Gleichgewichtsbedingungen studiert werden.

Das Volumen des Metallgitters vergrößert sich durch den Einbau der Protonen. Der Zuwachs ist bis zu hohen Konzentrationen proportional zur Wasserstoffkonzentration /11/. Daß diese Aufweitung vollständig von einer lokalen Verzerrung des Metallgitters verursacht wird, zeigt am eindrucksvollsten die Übereinstimmung der Spuren der Kraftdipoltenoren, die einerseits aus der Gitterkonstantenänderung und andererseits aus der diffusen Verzerrungsstreuung berechnet werden. Die Verzerrung des Metallgitters ist der Ausgangspunkt für die elastische Wechselwirkung der Protonen. Sie ist hier einfach als der Energieunterschied zu verstehen, der bei der Relaxation des Gitters zwischen der Verzerrungsenergie des Metallgitters und der von den Protonen geleisteten Arbeit auftritt. Ein herausragender Gesichtspunkt ist dabei die Abhängigkeit der elastischen Wechselwirkung von der Gestalt der Probe /9/. Die von ihr herbeigeführten Phasenübergänge werden deshalb ebenfalls von der Probenform beeinflusst, solange die Kohärenz des Metallgitters nicht durch Versetzungen zerstört wurde. Bei experimentellen Untersuchungen der Phasenübergänge muß deshalb darauf geachtet werden, ob sich die Proben im kohärenten oder inkohärenten Zustand befinden. Neben dem langreichweitigen Anteil der elastischen Wechselwirkung gibt es noch einen kurzreichweitigen, der über einige Atomabstände rasch abfällt. Beide können quantitativ gut beschrieben werden mit Hilfe der elastischen Konstanten, der Phononendispersion und dem Eigenvolumen eines Protons /2/.

Die Phasenübergänge, die man in Metall-Wasserstoff-Systemen beobachtet, können in die von Legierungen geläufigen Kategorien der Ausscheidung ($\alpha-\alpha'$), der Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung ($\alpha'-\beta$) oder des Martensitübergangs ($\alpha'-\delta$) eingeordnet werden. Besondere Beachtung hat der $\alpha-\alpha'$ -Übergang in Nb-H_x gefunden, da an ihm die vorher erwähnten grundsätzlichen Unterschiede zum gewöhnlichen Gas-Flüssig-Übergang experimentell und theoretisch gut studiert werden können. Das Spektrum der Dichtefluktuationen in diesem Bereich kann in zwei Gruppen eingeteilt werden. Die eine enthält Fluktuationen, deren Wellenlänge vergleichbar ist mit der Proben dimension, und die von der Probenform abhängen. Die zweite Gruppe enthält die gewöhnlichen Fluktuationen, die durch ebene Wellen beschrieben werden, die aber im Unterschied zu realen Gasen nicht am kritischen Punkt divergieren, sondern bei deutlich niedrigeren Temperaturen. Man spricht von einer Unterdrückung der Fluktuationen am kritischen Punkt durch Kohärenzspannungen /12/.

2.2 Eigenschaften von Nb_{1-x}Mo_x-Legierungen

In diesem Abschnitt wird anhand der aus der Literatur verfügbaren Daten die Frage diskutiert, inwieweit sich die Nb-Mo-Legierungen in ihren Festkörpereigenschaften von reinem Niob unterscheiden.

Metallographische Untersuchungen zeigen, daß Niob und Molybdän lückenlos mischbar sind /13/. Die Struktur der Legierungen ist stets kubisch raumzentriert. Die Gitterparameter weisen nur geringe Abweichungen von der linearen Interpolation zwischen a_{Nb} und a_{Mo} auf (Abb. 1) /13/.

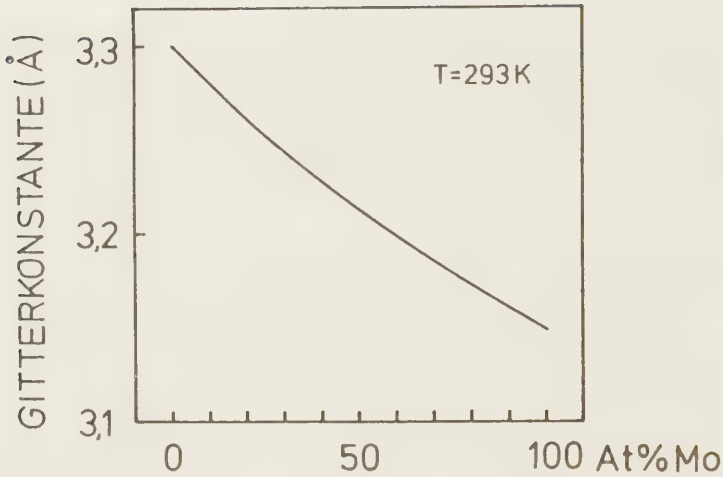


Abb. 1: Gitterkonstanten der $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x$ -Legierungen /13/

Betrachtet man Molybdän in Niob als Punktdefekt, so folgt aus der Gitterkonstantenänderung auf der Nb-reichen Seite der Legierungen eine Spur des Kraftdipoltensors von -8 eV. Man kann daraus näherungsweise die Verschiebung der nächsten Nachbaratome zu $-0.02 \text{ \AA}$ berechnen. Die von Molybdän in Niob induzierten Verschiebungen sind damit um einiges kleiner als die vom Wasserstoff hervorgerufenen Verschiebungen, die für die nächsten Nachbarn $0.1 \text{ \AA}$ betragen /24/.

Sowohl Niob als auch Molybdän haben hervorragende Eigenschaften für die Neutronenstreuung. Die kohärenten Streulängen beider Elemente sind fast identisch, so daß in der Legierung praktisch keine Lauestreuung auftritt. Der inkohärente Streuquerschnitt ist sehr klein. Deshalb konnte von Powell et al. /5/ die Phononendispersion der Nb-Mo-Legierungsreihe eingehend vermessen werden. Beide Elemente haben eine deutlich verschiedene Phononendispersion. Soll diese in einem Modell mit Federkräften beschrieben werden (Born-von Karman Fit), so stellt sich heraus, daß sich die Kraftkonstanten über mehrere Atomabstände erstrecken müssen, ohne daß eine befriedigende Übereinstimmung erzielt wird. Die Anomalien in der Phononendispersion, die mit Kohn-Anomalien in Zusammenhang gebracht werden, können nicht in diesem Modell beschrieben werden. In Abb. 2 sind die Frequenzen einiger Phononen am Rand der Brillouin-Zone in Abhängigkeit vom Mo-Gehalt x dargestellt. Das Ansteigen der Frequenzen mit steigendem x kann qualitativ mit dem Absinken der Zustandsdichte der Elektronen bei der Fermienergie, $N(E_F)$, verstanden werden.

Obwohl die Kraftkonstanten der reinen Metalle Nb und Mo sehr verschieden sind, konnten in der Linienbreite der Phononen von Powell et al. kein Einfluß der Unordnung in den Kraftkonstanten gefunden werden. Die Autoren schließen daraus, daß in Nb-Mo-Legierungen geordnete Phononenstrukturen wie in reinen Metallen vorliegen.

Für die Berechnung der elastischen Wechselwirkung der Protonen benötigen wir die elastischen Konstanten der Legierungen. Aus der Arbeit von Bujard et al. /4/ können wir diese für ein engmaschiges Netz von Zusammensetzungen und für Temperaturen zwischen 4 K und den Schmelztemperaturen entnehmen. In Abb. 3 sind die Kombinationen der elastischen Konstanten, die in die Eigenwerte der Dichtemoden und in die diffuse Verzerrungsstreuung eingehen, gegen die Mo-Konzentration aufgetragen.

Zur Diskussion der elektronischen Eigenschaften der Nb-Mo-Legierungen hat man z.B. den elektronischen Anteil der spezifischen Wärme oder die magnetische Suszeptibilität zur Verfügung. Über sie liegt ausreichend experimentelles Material vor /7/ (Abb. 4). Neuere Untersuchungen der optischen Reflektivität im Energiebereich von 0.1 bis 25 eV zielen auf einen Vergleich mit Bandstrukturen ab, die nach der CPA Methode berechnet wurden /14,15/. Sie befassen sich auch mit der Frage, ob das Modell der starren Bänder gültig ist. Nach dieser Vorstellung sollte sich beim Übergang von Nb zu Mo nur das Fermi-niveau verschieben, da ein Elektron dazukommt. Da die Fermienergie bei Niob nahe einem relativ scharfen Peak in der Zustandsdichte $N(E)$ liegt, wäre eine Erhöhung der Fermienergie mit einer rapiden Erniedrigung von $N(E_F)$ verbunden. Ob die Wechselwirkung der Protonen, die sicher durch das abgeschirmte Coulombpotential wesentlich mitbestimmt wird, im Sinne des Thomas-Fermi-Modells von $N(E_F)$ beeinflusst wird, ist ungewiß. Eine Erniedrigung von $N(E_F)$ hätte in diesem Bild eine stärker werdende Abstoßung zur Folge.

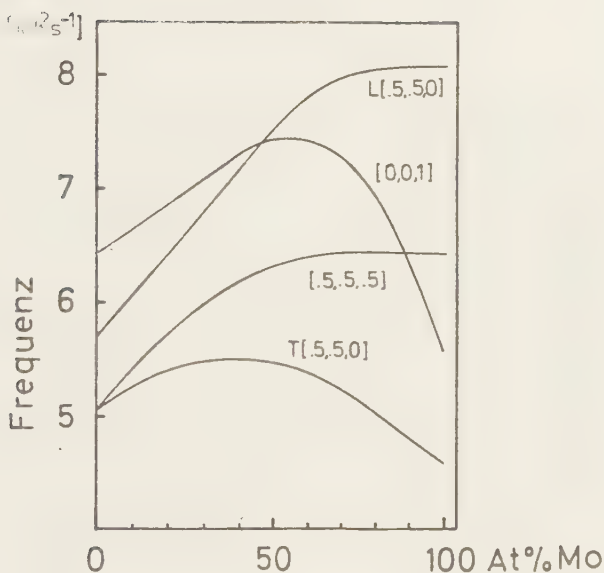


Abb. 2: Phononenfrequenzen am Rand der Brillouinzone von $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x$ -Legierungen /5/

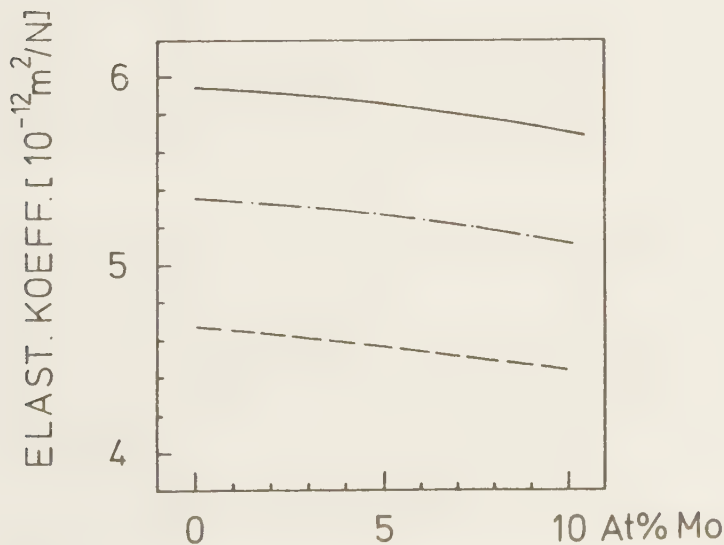


Abb. 3: Elastische Koeffizienten von $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x$ -Legierungen /4/
 (—): $3/(c_{11}+2c_{12})$, (— · —): $2/(c_{11}+c_{12})$, (---): $2/(c_{11}+c_{12}+2c_{44})$

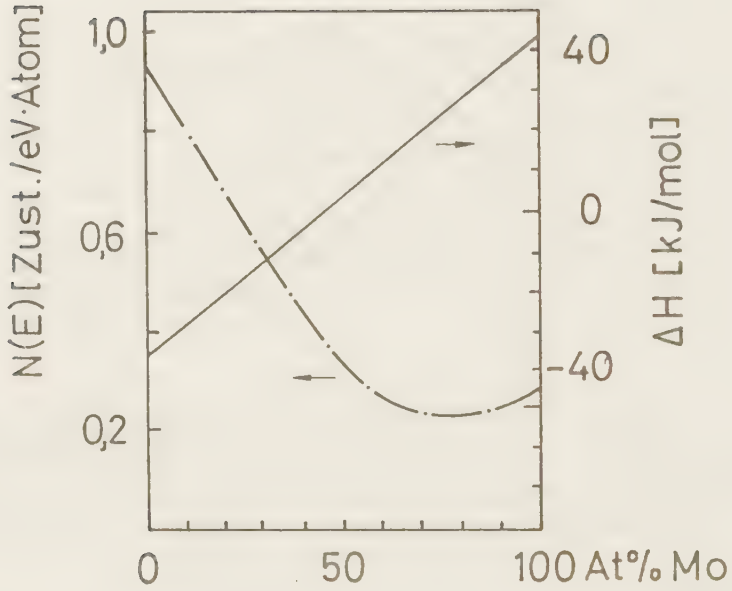


Abb. 4: Zustandsdichte der Elektronen an der Fermi-
kante (— · — ·) und Lösungsenthalpie von
Wasserstoff in Nb_{1-x}Mo_x-Legierungen (—) /18/

2.3 Wasserstoff in Nb-Legierungen

Der gegenwärtige Stand der Forschung auf dem Gebiet von Wasserstoff in Legierungen ist in einem Übersichtsartikel von D.G. Westlake zusammengefaßt /17/. Es gibt über einige Details von Wasserstoff in Nb-Legierungen Untersuchungen, die jedoch z.B. in der Frage des Trappings zu widersprüchlichen Aussagen kommen /17/. Es ist noch ungeklärt, ob Mo in Nb eine anziehende oder abstoßende Wechselwirkung mit Wasserstoff hat. Über die Lösungsenthalpie stehen ausreichend Daten zur Verfügung /18/. Sie wird mit steigender Mo-Konzentration weniger negativ und geht bei etwa 55 At% Mo in den endothermen Bereich über. In reinem Molybdän können nur sehr geringe Mengen an Wasserstoff bei realisierbaren Drucken gelöst werden. Ein Zusammenhang zwischen der Lösungsenthalpie und der Zustandsdichte der Elektronen mit der Fermienergie, wie er vom Thomas-Fermi-Modell nahegelegt wird, ist jedoch durch die experimentellen Daten widerlegt worden /18/. Die Messungen der Wasserstoffkonzentration in Abhängigkeit von Druck und Temperatur von Inoue et al. /16/ sind noch zu ungenau, um den Trend der H-H und H-Mo Wechselwirkung ablesen zu können, was im Prinzip möglich wäre.

Von den Phasengrenzen sind bis jetzt nur die Löslichkeitsgrenzen bei $T=230$ K bekannt (Abb. 5). Es fällt auf, daß Mo im Vergleich zu Ta, V oder Ti eine ungleich größere Verschiebung der Löslichkeitsgrenzen zu höheren Konzentrationen bewirkt. Die Erwartung, daß sich damit die Tendenz zur Wasserstoffversprödung vermindern würde, hat sich nur teilweise erfüllt.

Aus der heutigen Kenntnis der strukturellen, elastischen und elektronischen Eigenschaften von $\text{Nb}_{1-x}\text{Me}_x$ -Legierungen kann man schließen, daß sich diese auf der Nb-reichen Seite nur wenig von reinem Niob unterscheiden. Damit ist eine der Voraussetzungen dafür erfüllt, daß die Phasenübergänge in diesen Legierungen mit denen in reinem Niob verglichen werden können.

Die nicht nur für die Berechnung der elastischen Wechselwirkung relevante Gitteraufweitung durch Wasserstoff wurde bis jetzt bei keiner Legierung bestimmt. Es ist offensichtlich, daß man noch weit von einem annähernd befriedigendem Bild des Verhaltens von Wasserstoff in Legierungen entfernt ist, selbst in dem eingeschränkten Bereich der Nb-Legierungen.

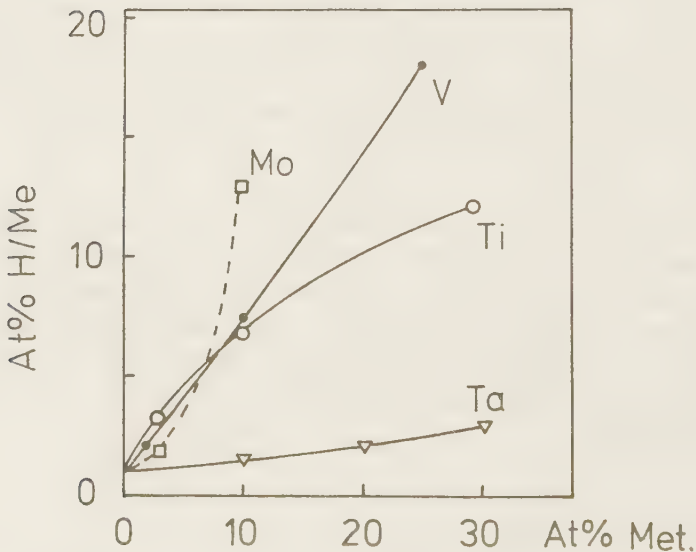


Abb. 5: Löslichkeitsgrenzen von H in $\text{Nb}_{1-x}\text{Me}_x$ (Me=Mo,Ta,V,Ti) /17/ bei $T=230\text{ K}$

3. EINZELHEITEN DER EXPERIMENTE

3.1 Anordnung für die Röntgenbeugung

Die Experimente wurden an zwei Meßplätzen durchgeführt, die durch kleine Umbauten für die verschiedenen Messungen, wie z.B. Gitterkonstantenmessung, integrierte Intensität oder diffuse Streuung, verwendet werden konnten. Abb. 6 zeigt eine schematisierte Darstellung der Anordnung. Für die Messung der Phasengrenzen wurde als Röntgenquelle eine Röhre mit fester Anode und Feinfokus mit einer Leistung von 2 KW verwendet. Die Experimente zur diffusen Streuung wurden an einer Röntgenanlage mit Drehanode und 60 KW Eingangsleistung (Rigaku RU 1000) durchgeführt. Alle Messungen wurden mit monochromatisierter charakteristischer Strahlung vorgenommen ($\text{Mo-K}\alpha_1$, $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$). Als Monochromator hat sich ein gebogener Siliziumkristall mit (111)-Orientierung und Johann-Fokussierung bewährt. Da bei Silizium der (222)-Reflex einen verschwindend kleinen Strukturfaktor besitzt, wird der Anteil der Bremsstrahlung mit $1/2 \lambda_K$ praktisch nicht reflektiert. Höhere Harmonische werden elektronisch diskriminiert. Der Primärstrahl wird zur Kontrolle von Schwankungen an einer Kaptonfolie (Du Pont) in einen Monitorzähler gestreut.

Der an späterer Stelle beschriebene Rezipient mit der Probe ist auf einem Goniometer befestigt, das eine unabhängige Drehung von Probe und Zähler gestattet (Siemens). Der kleinste Winkelschritt beträgt $\Delta\theta = 1/400$ Grad. Die gestreuten Röntgenquanten werden von einem Szintillationszähler registriert, der aus einem Tl-dotierten NaJ-Kristall und einem Photomultiplier besteht. Für die Messung der diffusen Streuung begrenzt eine Sollerblende die vertikale

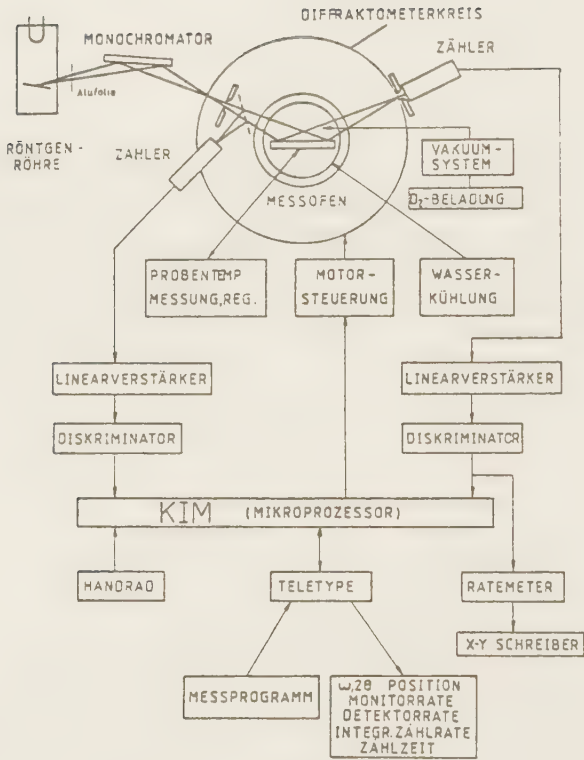


Abb. 6: Schema der Meßanordnung für Röntgenbeugungs-experimente

Divergenz nach der Probe auf 0.5 Grad. Die Signale des Zählers werden in einer standardisierten Elektronik (Wenzel), die aus Verstärker, Diskriminator und Ratemeter besteht, weiter verarbeitet. Der gesamte Meßplatz wird von einem Mikroprozessorsystem gesteuert. Die Meßdaten werden auf Magnetbandkassetten aufgezeichnet.

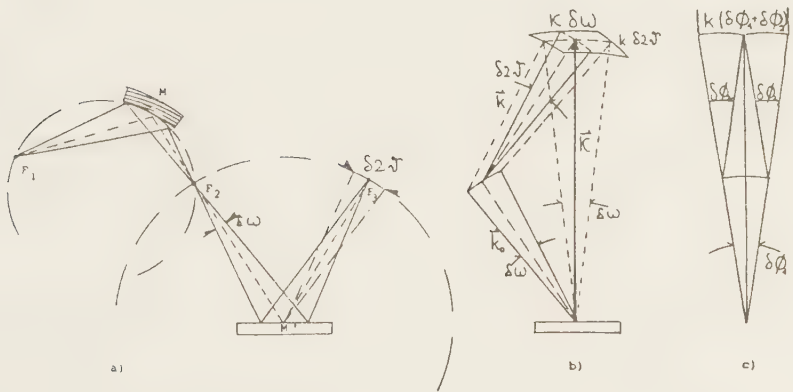


Abb. 7: Streugeometrie: a) quasifokussierende Anordnung
b) Auflösungselement in der Streuebene
c) Dimension des Auflösungselements senkrecht
zum Strahlengang

3.2 Streugeometrie

Bei allen Experimenten zur Röntgenbeugung wird die Zahl von gestreuten Photonen in Abhängigkeit ihres Impulsübertrags gemessen. Über die unelastische Streuung wird integriert, da keine Energieanalyse stattfindet. Beim Impulsübertrag $\vec{K}$ muß man eine Unschärfe $\Delta^3 K$ zulassen, um von Null verschiedene Zählraten zu erhalten. Für Experimente mit Diffraktometern hat sich die aus dem Bragg-Brentano-Strahlengang /19/ entwickelte quasifokussierende Anordnung bewährt /20/ (Abb. 7). Durch entsprechende Wahl von Blenden kann innerhalb gewisser Grenzen das Auflösungsvolumen $(\delta\varphi, \delta\omega, \delta 2\theta)$ variiert werden. Bei Gitterkonstantenmessungen wird die Ausdehnung parallel zum reziproken Gittervektor möglichst klein gewählt, um die Lage der Braggreflexe genau festlegen zu können. Senkrecht dazu kann es ausgedehnt sein, um genügend hohe Zählraten zu erhalten. Für Messungen der integrierten Intensität von Braggreflexen wählt man die Verhältnisse gerade umgekehrt. Bei Experimenten zur diffusen Streuung versucht man einerseits, das Auflösungsvolumen möglichst groß zu machen, um genügend hohe Zählraten messen; andererseits muß man es so klein halten, daß die Faltung mit der Streufunktion kontrollierbar ist. Nahe einem Braggreflex können erhebliche Auflösungsfehler entstehen.

Eine Korrektur wird nach folgendem Verfahren durchgeführt. Von der zu messenden Streufunktion wird die K-Abhängigkeit bis auf Konstanten vorausgesetzt. Nun wird diese Funktion über das Auflösungsvolumen integriert. Daraus kann der Umrechnungsfaktor zwischen gemessener und theoretisch zu erwartender Streuintensität berechnet werden /21/.

3.3 Wasserstoffbeladung

Ein Querschnitt des Rezipienten mit der Probe ist in Abb. 8 gezeichnet. Im Rezipienten, der sowohl für Hochvakuum als auch für einen Druck bis 1 bar ausgelegt ist, befindet sich ein Ofen, der durch koaxiale Heizleiter elektrisch geheizt und von einem Temperaturregler über ein Thermoelement auf konstanter Temperatur gehalten wird. Die Temperatur wird zusätzlich über einen Platinwiderstand gemessen. Die nicht zu vermeidenden Temperaturgradienten betragen etwa 0.5 bis 1°C. Zur Evakuierung ist eine Turbomolekularpumpe angeschlossen. Parallel dazu kann Wasserstoff hoher Reinheit aus einer Eisen-Titan-Speicherflasche eingeleitet werden. Der Druck wird von einem Feinmeßmanometer (Wallace und Tiernan) gemessen und kann über ein Dosierventil eingestellt werden. Die Anlage erlaubt die Beladung der Probe mit Wasserstoff und die anschließende Messung, ohne die Probe abzukühlen.

3.4 Die Proben und ihre Präparation

Als Proben wurden ausschließlich Einkristalle verwendet. Die mit Nb₉₅Mo₅ und Nb₉₀Mo₁₀ bezeichneten Proben wurden vom Max-Planck-Institut für Metallforschung zur Verfügung gestellt. Sie wurden aus Metallen höchster Reinheit durch Elektronenstrahl-Zonenschmelzen hergestellt. Die mit Nb₉₇Mo₃ und Nb₉₃Mo₇ bezeichneten Proben wurden von der Firma Metals Crystals bezogen. Nach Angaben des Herstellers sind die wesentlichen Verunreinigungen 200 ppm W in Mo und 300 ppm Ta in Nb. Da Ta und Nb ebenso wie Mo und W chemisch sehr ähnlich sind, spielen diese Verunreinigungen keine große Rolle.

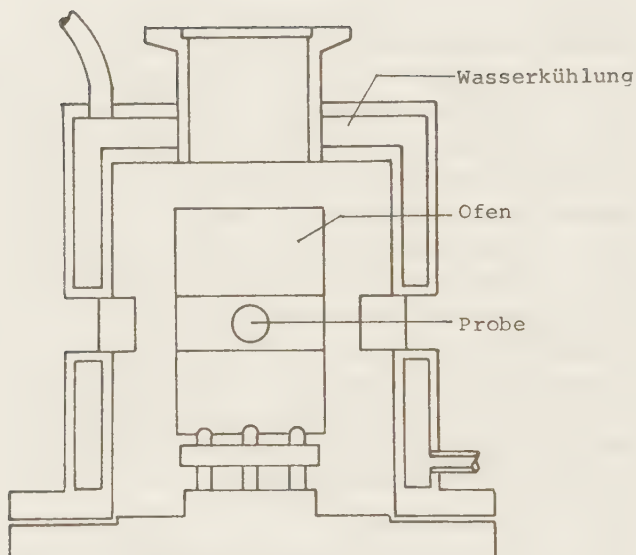


Abb. 8: Querschnitt des Rezipienten

Der Gehalt an leichten Elementen C,O,N kann nur im Vergleich mit anderen Kristallen, die nach demselben Verfahren hergestellt wurden, zu einigen 100 ppm abgeschätzt werden. Die Proben wurden nicht im UHV entgast, da die Gefahr bestand, daß bei einer Temperatur von 2100 Grad Celsius Molybdän aus dem Kristall diffundiert.

Die Laueaufnahmen, die zur Vororientierung angefertigt wurden, zeigten scharfe Reflexe, so daß Verzwillingung ausgeschlossen werden kann. Die Kristalle wurden danach am Goniometer bis auf 0.1 Grad Abweichung der (hhO)-Richtung von der Ebenennormale orientiert. Die Oberfläche wurde bis zu 15μ Korngröße mit Diamantpaste poliert. Abschließend wurden die Kristalle in einer Mischung aus HF, HNO_3 und HCl (1:1:1) kurz geätzt, bis die Oberfläche spiegelte.

Für die Beladung mit Wasserstoff wurden die Proben mit Palladiumfolie kontaktiert. Auf diese Weise kann die Beladung bei etwa 200°C erfolgen. Bei dieser Temperatur ist der Sauerstoff nicht beweglich. Außerdem wirkt Palladium als ein Filter, das nur Wasserstoff durchläßt.

Als Voruntersuchung wurden die Rockingkurven, die die Verteilung der Mosaikblöcke angeben, und die radiale Breite der Braggreflexe gemessen, die auf eventuelle Inhomogenitäten in der Gitterkonstante empfindlich reagiert. Einige Beispiele sind in Abb. 9 und 10 dargestellt. Die Braggreflexe der Legierungen unterscheiden sich nicht von vergleichbaren Nb-Reflexen. Aus der Gitterkonstante kann mit Hilfe der aus der Literatur bekannten Daten /13/ (Abb. 1) die Mo-Konzentration ermittelt werden. Gegenüber einer chemischen Analyse hat dieses Verfahren den Vorteil, daß die Konzentration in der selben Oberflächenschicht ($\sim 70\mu$) gemessen wird, die für die späteren Messungen relevant ist.

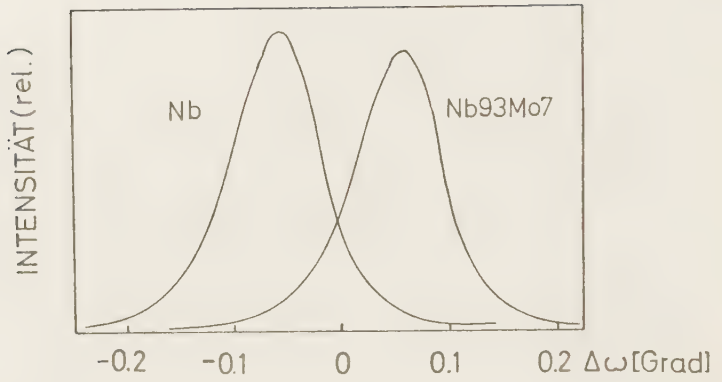


Abb. 9: Rockingkurven von Niob und Nb₉₃Mo₇

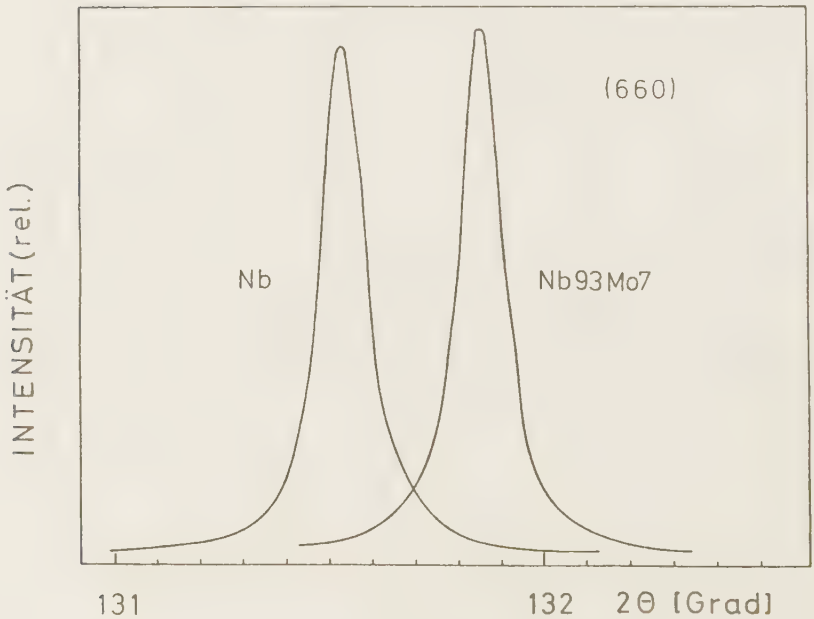


Abb. 10: Braggreflexe von Niob und Nb₉₃Mo₇

4. GITTERAUFWEITUNG DURCH WASSERSTOFF

Die Gitterkonstantenänderung durch den im Metall gelösten Wasserstoff wird durch

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{9} \frac{K_T}{\Omega} c \text{ Spur } P_{ij} \quad (1)$$

beschrieben (K_T : isotherme Kompressibilität, Ω Atomvolumen, P_{ij} Kraftdipoltensor). Da die Spur des Kraftdipoltensors sowohl empfindlich in die elastische Wechselwirkung als auch in die Stärke der diffusen Streuung eingeht, ist sie eine der wichtigsten Größen, die wir zur Auswertung und Diskussion der Messungen benötigen. Deshalb wurde an einem Teil der Kristalle nach Abschluß der eigentlichen Messungen

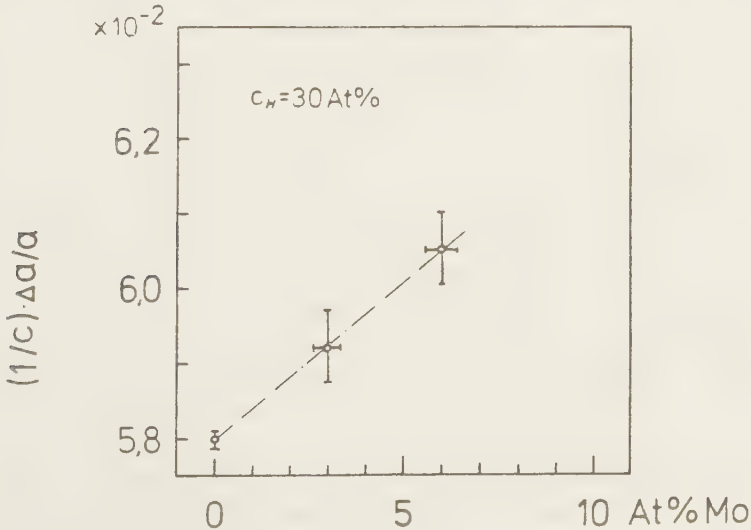


Abb. 11: Gitterkonstantenänderung von H in $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x$

durch eine genaue Gitterkonstantenmessung und anschließender Wägung die Größe

$$\frac{1}{c} \frac{\Delta \sigma}{a} = \frac{1}{9} \frac{K}{\Omega} \cdot \text{Spur } P_{ij} \quad (2)$$

bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 11 gezeichnet. Die mit den elastischen Konstanten der entsprechenden Legierung berechneten Werte der Spur von P_{ij} sind in Abb. 12 gegen die Mo-Konzentration aufgetragen. Die Spur von P_{ij} steigt mit der Mo-Konzentration an. Der im Vergleich zu Nb kleinere Abstand des Protons zu den nächsten Nachbaratomen kann nur einen kleinen Teil dieses Anstiegs erklären. Es ist allerdings plausibel, daß die Kräfte, die das Proton auf benachbarte Mo-Atome ausübt, verschieden sind von den Kräften auf die Nb-Atome.

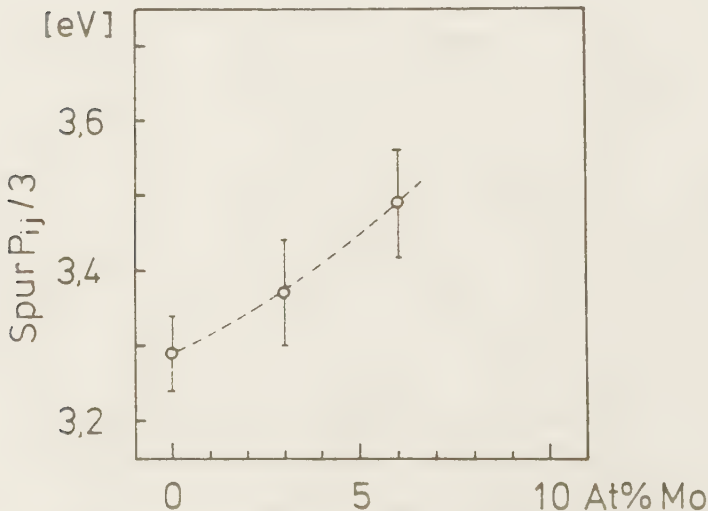


Abb. 12: Spur des Kraftdipoltensors von H in $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x$

5. DER THERMISCHE DEBYE-WALLER-FAKTOR

Eine unserer Grundannahmen ist die Vergleichbarkeit verschiedener Nb-Mo-Legierungen bezüglich der Gitterdynamik. Die Röntgenbeugung erlaubt auf nicht allzu schwierige Weise die Messung des mittleren thermischen Verschiebungsquadrats der Metallatome über die Abschwächung der gestreuten Intensität durch den Debye-Waller-Faktor:

$$I(T) = I_0 e^{-2M(T)} \quad M(T) = \frac{1}{2} \langle |\vec{k} \cdot \vec{u}_{th}|^2 \rangle \quad (3)$$

Zusammen mit

$$\langle u_{th}^2 \rangle = \frac{3 \hbar^2}{k_B m} \frac{T}{\theta^2} \quad (4)$$

liefert er eine Aussage über die Debyetemperatur /22/.

An einem Nb₉₅Mo₅-Kristall wurde der thermische Debye-Waller-Faktor in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration gemessen (Abb. 13). Zum Vergleich ist der bekannte Verlauf für Nb-H_x eingezeichnet /24/. Die Abnahme von $\langle u_{th}^2 \rangle$ mit wachsender Wasserstoffkonzentration ist für beide Metalle vergleichbar. Das Ansteigen bei hohen Wasserstoffkonzentrationen wurde auch bei Nb-H_x beobachtet.

Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenbeugung wurden Nb_{1-x}Mo_x-Kristalle verschiedener Zusammensetzung untersucht. Die integrierte Intensität einer großen Zahl von Braggreflexen kann mit dieser Methode verglichen werden.

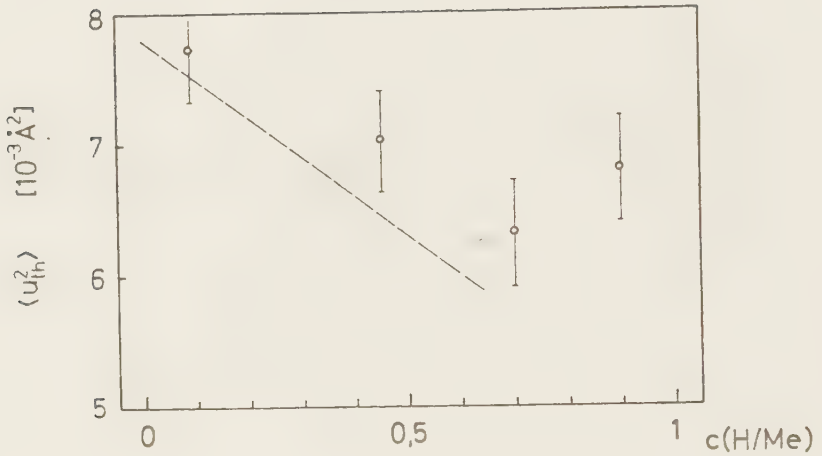


Abb. 13: Mittleres thermisches Verschiebungsquadrat von Wasserstoff in $\text{Nb}_{95}\text{Mo}_5$ in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration. Der entsprechende Verlauf für H in Nb ist gestrichelt gezeichnet /24/.

In Abb. 14 ist der Logarithmus des Intensitätsverhältnisses gegen die Reflexindizes aufgetragen. Der statische Debye-Waller-Faktor von Mo in Nb ist zu klein, als daß er sich hier bemerkbar machen könnte. Es ist vorteilhaft für die weiteren Experimente, daß die integrierten Intensitäten verschiedener Kristalle nicht allzusehr verschieden sind. Das hängt u.a. mit der vergleichbaren Breite der Rockingkurven zusammen.

Aus den Messungen der Gitterkonstantenänderung und des thermischen Debye-Waller-Faktors kann man zusammen mit den Literaturdaten schließen, daß die von uns verwendeten $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x$ -Legierungen sich nur wenig von reinem Niob unterscheiden. Damit ist eine der Grundvoraussetzungen erfüllt, die für die Diskussion der Phasenübergänge unabdingbar ist.

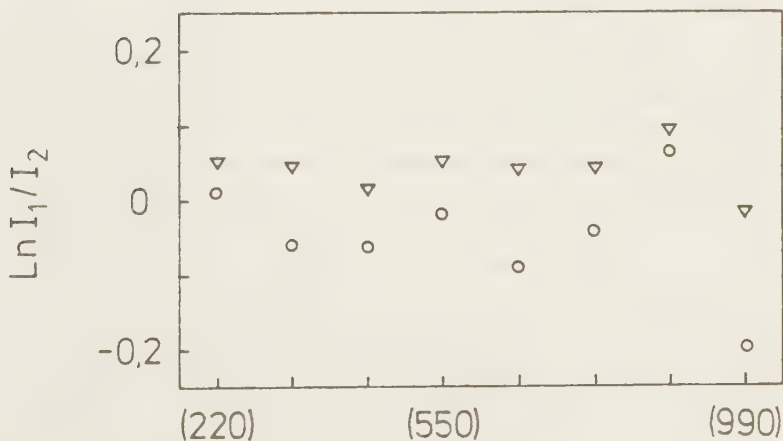


Abb. 14: Vergleich der integrierten Intensitäten von $\text{Nb}_{97}\text{Mo}_3$ (I_1) und $\text{Nb}_{93}\text{Mo}_7$ (∇ Probe 1, $\circ$ Probe 2)

6. PHASENÜBERGÄNGE IM α - α' UND α' - β BEREICH

6.1 Die kontinuierliche Methode und ihre Ergebnisse

Eine grobe Kenntnis der Phasengrenzen ist für das Experimentieren mit Metall-Wasserstoff-Systemen unerlässlich. Bei Messungen im Einphasengebiet oberhalb der Phasengrenzen muß man sicher sein, daß man bei einer Temperaturerniedrigung nicht die Phasengrenzen unterschreitet, da die Probe unter Umständen sonst irreversibel verändert wird /25/. Für Wasserstoff in Nb-Me-H (Me=Ti,V,Ta,Mo) sind nur die Löslichkeitsgrenzen bei $T=230\text{ K}$ bekannt /17/. Unsere Experimente hatten nicht das Ziel, annähernd vollständige Phasendiagramme zu liefern. Ein solches Unterfangen erfordert erheblichen Aufwand /26/. Die Experimente sollten Aufschluß geben über die Verschiebungen der α - α' und α - β -Phasengrenzen, wenn Molybdän zu Niob legiert wird. Unter den verschiedenen Verfahren, die sich zur röntgenographischen Bestimmung von Phasengrenzen eingebürgert haben, wählten wir die kontinuierliche Methode, die mit Erfolg bei Nb-H_x angewandt wurde. Einzelheiten darüber findet man in der Dissertation von H. Zabel /27/.

Die Proben wurden bei etwa 200°C einem Wasserstoffdruck von 0.1 bis 0.2 bar ausgesetzt. Durch die aufgeschweißte Pd-Folie diffundiert der Wasserstoff wie durch ein Ventil und Filter in die Probe. Der Vorgang verläuft so langsam, daß die Verteilung des Wasserstoffs in der Probe stets homogen ist. Ein Indiz dafür ist die Breite der Rockingkurve und der Braggreflexe, die sich bis zu einer Konzentration von etwa 80 At % H nicht wesentlich

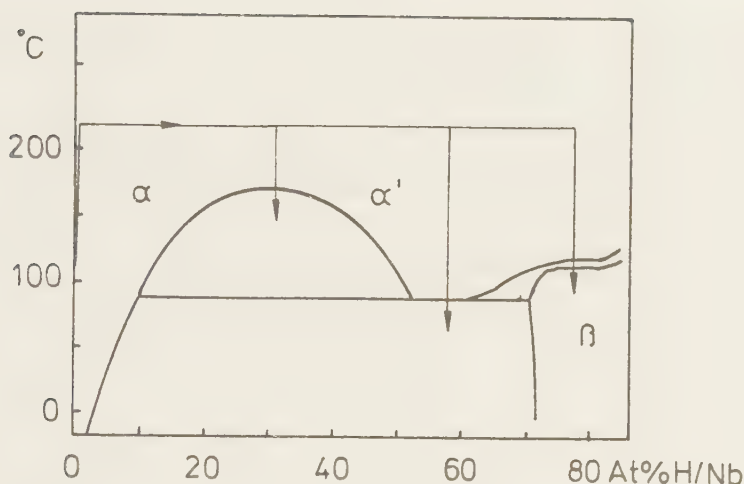


Abb. 15: Darstellung der Beladeprozedur im Phasendiagramm von Nb-H_x

ändern. Die gelöste Konzentration kann über eine gleichzeitig durchgeführte Gitterkonstantenmessung laufend kontrolliert werden. Die Temperatur wird auf etwa 180 Grad Celsius erniedrigt, wenn die gewünschte Konzentration erreicht ist. Dadurch verlangsamt sich die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme so drastisch, daß man praktisch mit konstanter Konzentration weiterarbeiten kann (Abb. 15). Während die Temperatur langsam erniedrigt wird (1°C in 2 min), beobachtet man die Intensität eines Braggreflexes hoher Ordnung (z.B. (660)). Nach dem Unterschreiten der Phasengrenzen können folgende typische Veränderungen der Braggreflexe beobachtet werden (Abb. 16) :

- a) Beim α - α' -Übergang ändert sich die Symmetrie des Metallgitters nicht. Da wir mit konstanter mittlerer Konzentration arbeiten, beobachtet man eine Aufspaltung der Reflexe in zwei kubische Teilmengen, die von den Bereichen unterschiedlicher H-Konzentration stammen (Abb. 16a).
- b) Beim α' - β -Übergang ändert sich die Symmetrie des Metallgitters. Statt der kubisch-raumzentrierten hat man jetzt eine flächenzentriert-orthorhombische Einheitszelle. Ein (hh0)-Reflex spaltet in drei Reflexe auf (Abb. 16b). Aus der Temperaturabhängigkeit kann man ablesen, ob ein diskontinuierlicher oder ein kontinuierlicher Übergang vorliegt.
- c) In bestimmten Fällen beobachtet man eine Kombination von a) und b), z.B. beim Übergang $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$. Im Prinzip können dann die Grenzen der Zweiphasengebiete lokalisiert werden.

Die Proben wurden zuerst bis zu einer Konzentration von etwa 80 bis 90 At % H beladen und dann schrittweise entgast. Der α' - β Übergang hatte keine irreversible Schädigung der Probe zur Folge. Ein Vorteil unserer Methode ist, daß die verschiedenen Phasenumwandlungen an einem einzigen Kristall gemessen werden. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse der Messungen mit $\text{Nb}_{95}\text{Mo}_5$ ist in Abb. 17 gezeichnet. Man erkennt, daß sich das Phasendiagramm von Nb-H_x durch Zulegieren von 5 At% Molybdän schon merklich verändert hat. Der α - α' -Phasenübergang wird offensichtlich erheblich stärker beeinflusst als der α' - β -Übergang. Eine Koexistenz von α und α' Phasen konnte nicht beobachtet werden. Das Phasendiagramm ist dem von Ta-H_x ähnlich mit dem charakteristischen Unterschied, daß eine Me_2H -Phase nicht beobachtet wurde.

Phasengrenzen | Braggreflexe

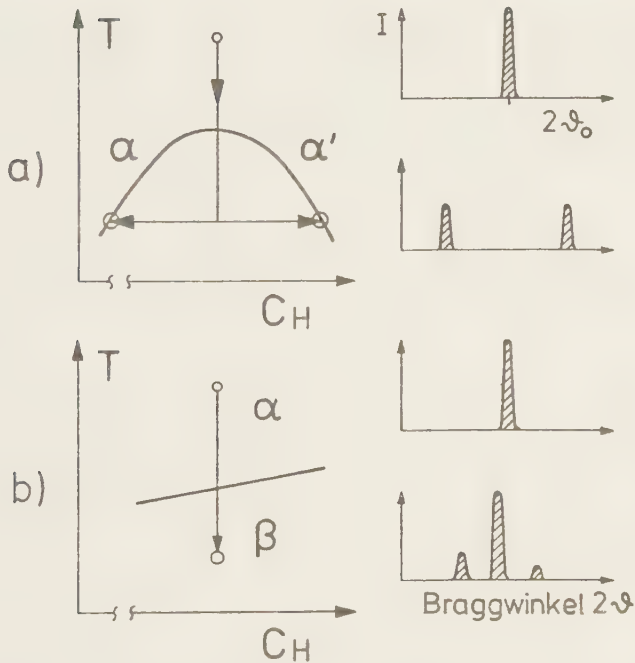


Abb. 16: Phasenübergänge und Braggreflexe in Metall-Wasserstoff-Systemen

Wir erwarten, daß die Phasengrenzen von Wasserstoff in $\text{Nb}_{90}\text{Mo}_{10}$ zu tieferen Temperaturen als in $\text{Nb}_{95}\text{Mo}_5$ verschoben sein sollten. Tatsächlich liegt die Sprungtemperatur des α' - β -Übergangs bei 80 At % H jetzt bei 86 °C. Nach einer sukzessiven Erniedrigung der Konzentration findet man jetzt allerdings nicht einen Übergang vom α' - β zum α - β oder α - α' -Gebiet. An einem mit etwa 45 At% H beladenen $\text{Nb}_{90}\text{Mo}_{10}$ -Kristall konnte bis 100 K kein Anzeichen einer Ausscheidung oder Ordnung festgestellt werden.

Es fiel aber auf, daß sich bei 30°C die Braggreflexe geringfügig verbreitern, ohne daß sich ihre Lage verändert (Abb. 18). Die Ergebnisse für verschiedene Temperaturen sind in Abb. 20 dargestellt. Der Verlauf der Halbwertsbreite (ohne die apparative Breite) folgt ziemlich genau einer Tangensfunktion. Ein solcher Verlauf kann z.B. durch langwellige Gitterkonstantenfluktuationen hervorgerufen werden, die eine symmetrische Verteilung um die ursprüngliche Gitterkonstante a_0 haben. Innere Spannungen im Kristall, deren Mittelwert verschwindet, kommen als Ursache in Betracht.

Dieselbe Probe wurde mit Differentialthermoanalyse (DTA) untersucht, die ein Maß für die spezifische Wärme und Umwandlungsenthalpien liefert. Der von den Protonen stammende Anteil, der zusätzlich zum gewöhnlichen Phononenanteil der spezifischen Wärme auftritt, ist in Abb. 19 zusammen mit der temperaturabhängigen Linienbreite des (660)-Reflexes gezeichnet. Man sieht, daß im selben Temperaturbereich, in dem die Linienverbreiterung stattfindet, ein ausgeprägter Peak in der spezifischen Wärme vorhanden ist. Der Peak ist allerdings sehr viel breiter als bei den Ordnungs-Unordnungs-Umwandlungen in Metall-Wasserstoff-Systemen /26/. Die Fläche des Peaks kann man in eine Entropiedifferenz umrechnen. Sie ist mit 0.5 J/kmolH etwa um den Faktor 10 kleiner als bei der α' - β -Umwandlung ($\sim 5.1 \text{ J/kmolH}$). Ein noch unvollständiges Phasendiagramm von Wasserstoff in $\text{Nb}_{90}\text{Mo}_{10}$ ist in Abb. 17 eingetragen. Der neue Phasenübergang tritt in einem T-C-Bereich auf, in dem bei Wasserstoff in Niob die α - und β -Phasen koexistieren. Die Erniedrigung der kritischen Temperatur des

α - α' -Übergang hat einen Bereich freigelegt, der in Nb-H_x nicht zugänglich ist. Es besteht die Möglichkeit, daß es sich bei dem beobachteten Phasenübergang um eine Verlängerung der β -Phase mit starker Abweichung von der Stöchiometrie $C=1$ handelt. Diese Nichtstöchiometrie verhindert, daß sich eine langreichweitige Ordnung ausbildet.

Temp.

°C

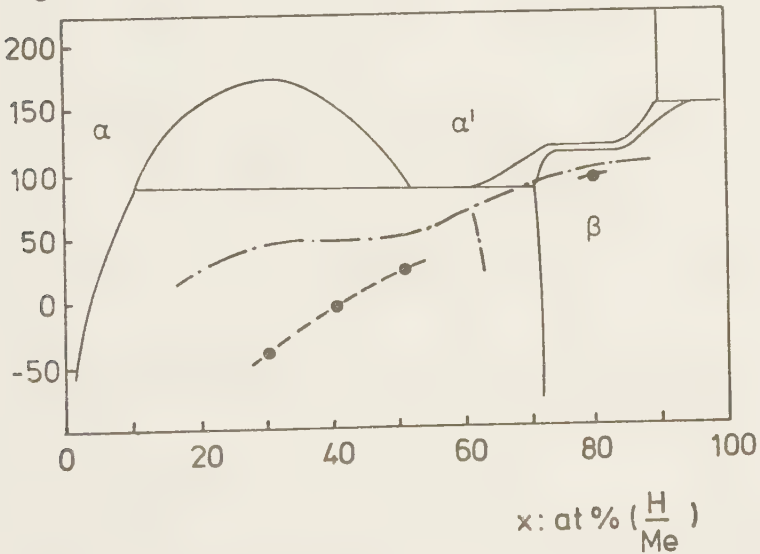


Abb. 17: Phasengrenzen von Wasserstoff in Nb (—), $\text{Nb}_{95}\text{Mo}_5$ (---) und $\text{Nb}_{90}\text{Mo}_{10}$ (—●—)

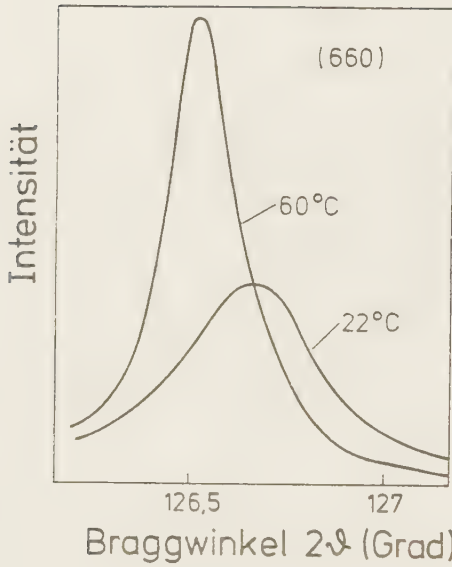


Abb. 18: Braggreflexe von Nb₉₀Mo₁₀H₄₅

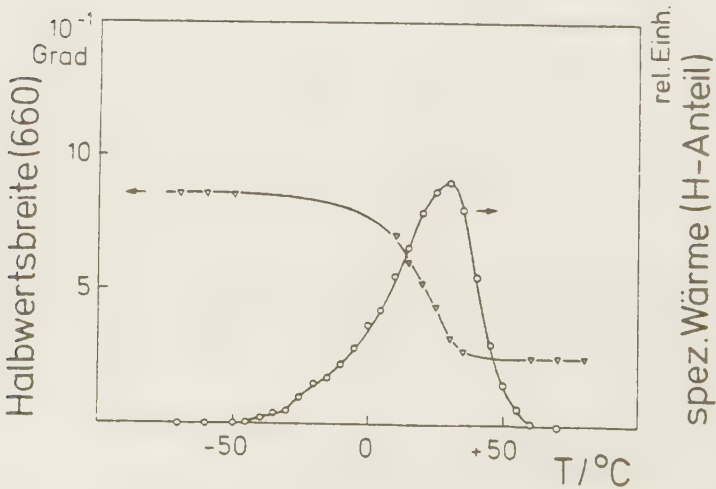


Abb. 19: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite von
Abb. 18 und spezifische Wärme von H in Nb₉₀Mo₁₀

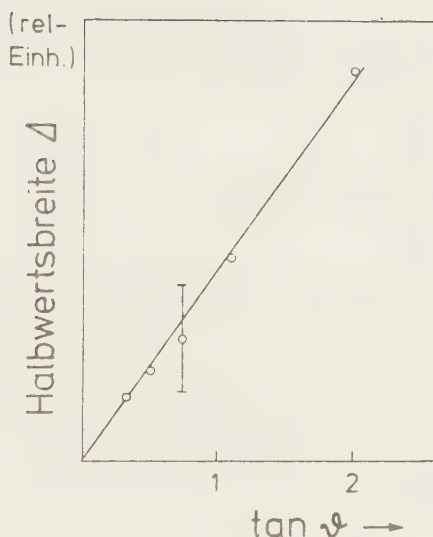


Abb. 20: Abhängigkeit der Linienbreite von der Reflexordnung der Braggreflexe in $\text{Nb}_{90}\text{Mo}_{10}\text{H}_{45}$, $T=22^\circ\text{C}$

6.2 Diskussion der $\alpha - \alpha'$ -Phasengrenzen

Die elastische Wechselwirkung spielt beim $\alpha - \alpha'$ -Phasenübergang im Niob-Wasserstoff-System eine wesentliche Rolle /1/. Ein Beweis dafür ist die Beobachtung von makroskopischen Dichtemoden, deren Verteilung von der Gestalt des verwendeten Kristalls abhängt /27/. Wir wollen im folgenden Abschnitt die Frage diskutieren, ob die beobachteten Veränderungen der Phasengrenzen von Wasserstoff in $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x$ ($x=0.05, 0.1$) mit der elastischen Wechselwirkung erklärt werden können. Wir müssen uns auf die Diskussion von Spinodaltemperaturen beschränken, da die Berechnung von

Phasendiagrammen einschließlich des $\alpha' - \beta$ -Übergangs noch nie durchgeführt wurde. Die Spinodaltemperaturen verschiedener Dichtemoden kann man einfach angeben /2/

$$T_L = \frac{E_L - a_0}{a_1} \quad (5)$$

Dabei ist E_L der Eigenwert einer Dichtemode, in den der Kraftdipoltensor und die elastischen Konstanten eingehen. Wir interessieren uns für die Moden mit der höchsten Spinodaltemperatur, von denen man weiß, daß sie nicht mit Kohärenzspannungen verbunden sind. In ihren Eigenwert E_0 geht die Kompressibilität des Metallgitters ein

$$E_0 = P^2 K_T = P^2 \frac{3}{c_{11} + 2c_{12}} \quad (6)$$

Der Eigenwert E_0 hat noch eine anschauliche Bedeutung. Für ihn gilt

$$E_0 = \frac{V}{N^2} \sum_{ab} W_{ab} (\text{elast.}) \quad (7)$$

E_0 ist somit proportional zur Summe der elastischen Wechselwirkung. In Gl.(5) gehen noch zwei Parameter a_0 und a_1 ein. Sie resultieren aus einer Näherung

$$\frac{d^2 F_0}{d\rho^2} = a_0(\rho) + a_1(\rho) \cdot T \quad (8)$$

wobei F_0 als Freie Energie nur die kurzreichweitige elastische und elektronische Wechselwirkung enthält. Die Parameter $a_0(c)$ und $a_1(c)$ wurden von Horner und Wagner für Nb-H_x berechnet /2/.

Die Spinodalttemperatur T_0 der homogenen Mode gibt eine untere Grenze für die $\alpha-\alpha'$ -Phasengrenzen an ($T_{\alpha-\alpha'} > T_0$). Am Beispiel von Ta-H_x sieht man, daß tatsächlich $T_{\alpha-\beta} > T_0$ realisiert sein kann /26/. In Abb. 21 ist T_0 gegen die Mo-Konzentration aufgetragen, unter der Annahme, daß a_0 und a_1 unverändert bleiben. Außerdem sind die experimentell ermittelten Temperaturen der Phasengrenzen bei $C_H \sim 30$ At% H eingetragen. Die Diskrepanz ist offensichtlich. Der langreichweitige Teil der elastischen Wechselwirkung kann nicht für die Veränderung der Phasengrenzen verantwortlich sein. Aber auch der kurzreichweitige Teil der elastischen Wechselwirkung, dessen Summe näherungsweise durch

$$\frac{V}{N_H} \sum_b^{\infty} W_{ab} \approx p^2 \frac{1}{c_{11}} \quad (9)$$

gegeben ist /2/, wird durch das Anwachsen der Spur des Kraftdipolensors mit der Mo-Konzentration in Nb dem Betrage nach größer. Als Ausweg bleibt die Möglichkeit, daß die direkte elektronische Wechselwirkung zwischen den Protonen abstoßender wird, wenn man Molybdän zu Niob legiert. Eine indirekte Information darüber bekommen wir aus der Beobachtung des $\alpha'-\beta$ -Phasenübergangs. In der β -Phase ordnen sich die Protonen auf einem der drei äquivalenten x-, y- oder z-Untergitter der Tetraederplätze an. Ihre Struktur wird von dem stark abstoßenden Teil der Coulombwechselwirkung bestimmt, der auch vereinfachend als hard-core

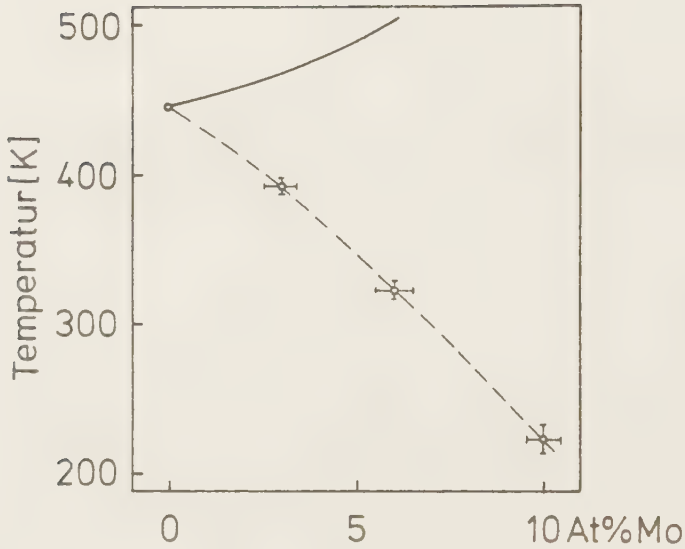


Abb. 21: Vergleich der Vorhersage von Gl. 5 (—) mit den Phasengrenzen bei $c=30$ At% H (—○—)

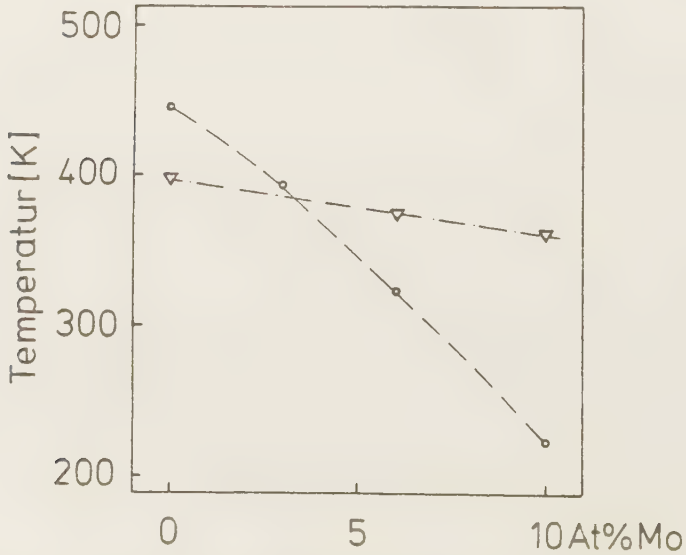


Abb. 22: Vergleich der Phasengrenzen bei $c=30$ At% H (—○—) und bei $c=80$ At% H (—▽—)

angenommen wird. Die Sprungtemperatur der $\alpha'-\beta$ -Umwandlung wird in Abb. 22 mit der des $\alpha-\alpha'$ -Übergangs verglichen. Der $\alpha'-\beta$ -Übergang wird erheblich weniger vom Molybdängehalt in Niob beeinflusst als der $\alpha-\alpha'$ -Übergang.

Die orthorhombische Aufspaltung der (hhO)-Reflexe hängt direkt mit der Verzerrung des Metallgitters zusammen, die mit dem $\alpha'-\beta$ -Übergang einhergeht. Von Bausch und Pick /28/ wurde diese Verzerrung mit der direkten Wechselwirkung der Protonen in Verbindung gebracht. Wir schließen nun umgekehrt aus der sehr ähnlichen orthorhombischen Aufspaltung in verschiedenen $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x$ -Legierungen, daß die direkte H-H Wechselwirkung nur wenig vom Mo-Gehalt abhängt. Es gibt keine Hinweise, wie man die Voraussetzungen einer Monte-Carlo-Rechnung analog zu der von /2/ abändern müßte, um eine ähnlich gute Übereinstimmung mit dem Experiment zu erzielen, wie es bei Nb-H_x der Fall ist.

In diesem Stadium der Untersuchung schien es nicht ratsam, die Phasengrenzen detaillierter zu untersuchen. Wir hielten es für angemessener, Experimente in Betracht zu ziehen, die über die Korrelation der Protonen Aufschluß geben. Darüber wird im nächsten Kapitel berichtet.

7. VERZERRUNGSSTREUUNG UND KORRELATION VON WASSERSTOFF IN METALLEN

7.1 Theorie der Verzerrungsstreuung

Die Ergebnisse des letzten Kapitels legen uns nahe, von der ursprünglichen Fragestellung abzuweichen. Nicht mehr die Frage nach der Rolle der elastischen Wechselwirkung sollte im Mittelpunkt stehen, sondern die offensichtliche Diskrepanz zwischen den Vorhersagen, die auf der elastischen Wechselwirkung beruhen, und der beobachteten Veränderung der Phasengrenzen. Außerdem haben wir bis jetzt die Wechselwirkung der Protonen mit dem substitutionell gelösten Molybdän noch nicht in Betracht gezogen, wenn es darum ging, die Phasenübergänge zu diskutieren.

Es liegt nahe, die Paarkorrelation der Protonen näher zu untersuchen, da sie eine der zentralen und auch anschaulichen Größen zur Charakterisierung eines Systems aus vielen Teilchen ist. Für ein Gittergas lautet sie

$$g_{ab} = \langle \tau_a \tau_b \rangle - \langle \tau_a \rangle \langle \tau_b \rangle \quad (10)$$

mit $\tau_a = 0, 1$ als der Besetzungszahl von Platz a.

Die Klammern $\langle \dots \rangle$ sollen auch im folgenden die thermische Mittelung bedeuten. Die Fouriertransformierte von g_{ab} gibt das Spektrum der Dichtefluktuationen an

$$g(\vec{q}) = \langle |\tau(\vec{q})|^2 \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{a,b} g_{ab} e^{i\vec{q}\vec{R}_{ab}} \quad (11)$$

Da die Besetzungszahlen τ statistische Variablen sind, ist Gl. (11) im Sinne des Wiener-Khinchin-Theorems zu verstehen /49/. Für eine normale Flüssigkeit würde man aus Gl. (11) im langwelligen Grenzfall einen Zusammenhang mit der Kompressibilität erhalten,

$$\lim_{q \rightarrow 0} g(q) = \frac{1}{N^2} \sum_{a,b} g_{ab} = \frac{k_B T}{\Omega} \left(\frac{d\mu}{dc} \right)^{-1} \quad (12)$$

Diese Beziehung ist im Fall von Wasserstoff in Metallen nicht richtig. Diejenigen Dichtefluktuationen, die im üblichen Sinne langwellig sind, deren Wellenlänge aber noch sehr viel kleiner als die Probendimension ist, divergieren bei einer Temperatur, die deutlich niedriger ist als die Temperatur, bei der die Kompressibilität divergiert /29/. Der Grund für dieses außergewöhnliche Verhalten ist die makroskopische elastische Wechselwirkung der Protonen, die Anlaß zu einem diskreten Spektrum der Dichtefluktuationen gibt /1/.

Der elastische kohärente Streuquerschnitt für Neutronen oder Röntgenquanten ist ebenfalls auf einfache Weise mit der Fouriertransformierten der Paarkorrelation verknüpft

$$S(\vec{K}) = N g(\vec{q}) |b_H + i \vec{K} \vec{u}(\vec{K}) (b_{Nb} + c b_H)|^2 \quad (13)$$

Die Neutronenstreuung ist für Wasserstoff in Metallen gut geeignet, weil die Streulänge der Protonen oder Deuteronen ebenbürtig mit der des Metalls ist. In den grundlegenden Experimenten von G. Alefeld, H. Conrad, G. Bauer und W. Münzing /30,31/ wurden langwellige Dichtemoden mit der Neutronenkleinwinkelstreuung untersucht. Wäre der Streuquerschnitt von Gl. (13) in der ganzen Brillouinzone bekannt, so könnte man im Prinzip durch Fouriertransformation die Paarkorrelationsfunktion Gl. (10) berechnen. Ein solches Experiment wurde bisher noch nicht durchgeführt, da sich die gemessene elastische Streuintensität aus mehreren sich überlagernden Beiträgen zusammensetzt:

- 1) Verzerrungsstreuung am Metallgitter
- 2) Streuung an den Protonen
- 3) Mischterm aus 1) und 2)
- 4) inkohärente Streuung

Die inelastische Streuung wurde hier nicht aufgeführt; sie führt zu zusätzlichen Komplikationen.

In diesem Kapitel soll gezeigt werden, daß die Korrelation der Protonen über die diffuse Verzerrungsstreuung mit Röntgenquanten ermittelt werden kann. Es ist auf den ersten Blick vielleicht befremdend, die Dichtefluktuationen von Protonen mit Röntgenstrahlen zu untersuchen, für die die Protonen praktisch unsichtbar sind (d.h. deren Eigenstreuung bei Röntgenbeugung vernachlässigbar klein ist). Eine

nähere Betrachtung zeigt aber, daß es möglich sein sollte, und daß durchaus Vorteile gegenüber der Neutronenstreuung vorhanden sind. Die theoretischen Ansätze, die wir dazu benötigen, gehen auf die Arbeiten von M. Krivoglaz zurück /32/. Sie wurden in erweiterter Form und mit anderen Methoden von S. Dietrich ausgebaut /33/. Da diese Arbeit nicht veröffentlicht ist, werden ihre Ergebnisse ausführlich behandelt. Zusätzlich wurden die Rechnungen auf den Fall von zwei verschiedenen Defekten (z.B. Mo und H) ausgedehnt.

Die Intensitätsverteilung der an einem Kristall gestreuten Röntgenquanten setzt sich aus den Braggreflexen an den Reziproken Gitterpunkten und der diffusen Streuung im reziproken Raum zusammen (Abb. 23)

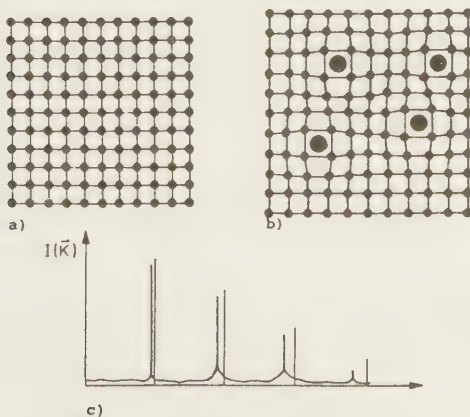


Abb. 23: Gitterverzerrung und Röntgenstreuung
a) ideales Gitter b) Gitter mit Punktdefekten
c) Streuintensität entlang einer reziproken Gitterachse

Die diffuse Streuung enthält die inkohärente Comptonstreuung, die thermisch diffuse Streuung und die Fehlorderungsstreuung.

Der kohärente Streuquerschnitt

$$S(\vec{K}) = \frac{1}{N} \langle A(\vec{K}) A^*(\vec{K}) \rangle \quad (14)$$

läßt sich aus einer Streuamplitude

$$A(\vec{K}) = \sum_n f_n(\vec{K}) \exp(i\vec{K}(\vec{R}_n + \vec{u}_n)) \quad (15)$$

ableiten, wobei $K=G+q$ der Streuvektor und G ein reziproker Gittervektor ist. Die Atomformamplitude $f_n(K)$ und die Abweichung u_n vom idealen Gitterplatz variieren in einer Legierung von Platz zu Platz. Die kohärente diffuse Streuung erhält man, wenn man vom gesamten Streuquerschnitt die Braggstreuung abzieht

$$S(\vec{K}) = \frac{1}{N} [\langle |\sum_n f_n e^{i\vec{K}(\vec{R}_n + \vec{u}_n)}|^2 \rangle - \langle \sum_n f_n e^{i\vec{K}(\vec{R}_n + \vec{u}_n)} \rangle^2] \quad (16)$$

Von den Verschiebungen u_n wird im folgenden nur der Teil betrachtet, der auch in einem unendlich ausgedehnten Kristall vorhanden wäre. Die Verschiebungen, die von den Bildkräften an der Oberfläche des realen Kristalls herrühren, werden durch ein mittleres aufgeweitetes Gitter berücksichtigt. Die Atomformamplituden $f_n(K)$ von Niob und Molybdän unterscheiden sich nur um etwa 2,5 %, so daß wir sie ohne weiteres gleichsetzen können.

Eine weitere Umformung von Gl. (16) ergibt

$$S(\vec{K}) = \frac{1}{N} \sum_{n,n'} f_n f_{n'} e^{i\vec{K}(\vec{R}_n - \vec{R}_{n'})} [\langle e^{i\vec{K}(\vec{u}_n - \vec{u}_{n'})} \rangle - \langle e^{i\vec{K}\vec{u}_n} \rangle \langle e^{i\vec{K}\vec{u}_{n'}} \rangle] \quad (17)$$

In den Arbeiten von Trinkaus /34/ und Dederichs wird als nächster Schritt die Exponentialfunktion entwickelt. Das führt unter der Voraussetzung $K \cdot u \ll 1$ zum bekannten Ausdruck für die Huangstreuung

$$S(\vec{K}) = c |f(\vec{K})|^2 |\vec{K} t(\vec{q})|^2 \quad (18)$$

mit

$$\vec{t}(\vec{q}) = \sum_n \vec{t}(\vec{R}_n) \exp(i\vec{q}\vec{R}_n) \quad (19)$$

als der Fouriertransformierten des Verschiebungsfeldes eines Defekts.

In der Arbeit von S. Dietrich /33/ wird ein anderer Weg eingeschlagen. Das zentrale Problem ist die Berechnung der Mittelwerte

$$\begin{aligned} H_n &:= \langle \exp(i\vec{K}(\vec{u}_n - \vec{u}_0)) \rangle \\ e^{-L} &:= \langle \exp(i\vec{K}\vec{u}_0) \rangle \end{aligned} \quad (20)$$

Ein Hilfsmittel zur Berechnung solcher Mittelwerte ist die Kumulantenentwicklung, von der hier nur die ersten drei Glieder angegeben werden

$$\ln \langle e^A \rangle = \langle A \rangle + \frac{1}{2} [\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2] + \frac{1}{3} [\langle A^3 \rangle - 3\langle A^2 \rangle \langle A \rangle + 2\langle A \rangle^3] + \dots \quad (21)$$

Wenn die Größe A gaußverteilt ist, bricht die Reihe schon nach dem zweiten Glied ab. In unserem Fall ist

$$\begin{aligned} A_1 &= i\vec{K}(\vec{u}_n - \vec{u}_0) \\ A_2 &= i\vec{K}\vec{u}_0 \end{aligned}$$

Die Verschiebung u_n eines Metallatoms n ist die Summe aus den Einzelbeiträgen von allen Protonen

$$\vec{u}_n = \sum_a t_a \vec{t}_{na} \quad (22)$$

mit t_{na} als Verschiebungsfeld eines einzelnen Protons auf dem Platz a .

Die ersten beiden Glieder der Kumulantenentwicklung von H_n und e^{-2L} lauten

$$H_n = e^{i\vec{K} \sum_a (\vec{t}_{na} - \vec{t}_{0a})} \cdot e^{[-\frac{1}{2} \sum_{a,b} \vec{K}(\vec{t}_{na} - \vec{t}_{0a}) \vec{K}(\vec{t}_{nb} - \vec{t}_{0b}) g_{ab}]} \quad (23)$$

$$e^{-L} = e^{i\vec{K} \sum_a \vec{t}_{0a}} \cdot e^{[-\frac{1}{2} \sum_{a,b} (\vec{K} \vec{t}_{0a}) (\vec{K} \vec{t}_{0b}) g_{ab}]} \quad (24)$$

Wenn wir als Bezugssystem das mittlere aufgeweitete Gitter wählen, wird

$$\sum_a (\vec{t}_{na} - \vec{t}_{0a}) = 0$$

und der erste Term der rechten Seite von Gl. (23) wird Eins. Setzt man Gl. (23) und (24) in Gl. (17) ein, so erhalten wir

$$S(\vec{K}) = e^{-2L} \sum_n e^{i\vec{K}\vec{R}_n} \left[e^{i \left[\sum_{a,b} (\vec{K}\vec{t}_{na}) (\vec{K}\vec{t}_{ob}) g_{ab} \right]} - 1 \right] \quad (25)$$

mit

$$e^{-2L} = e^{i \left[- \sum_{a,b} (\vec{K}\vec{t}_{0a}) (\vec{K}\vec{t}_{ob}) g_{ab} \right]} \quad (26)$$

Der Faktor e^{-2L} in Gl. (25) bewirkt eine Abschwächung der Streuintensität aufgrund statischer Abweichungen der Atome von den idealen Gitterplätzen. Er wird daher als statischer Debye-Waller-Faktor bezeichnet. Nebenbei sei erwähnt, daß in dieser Ableitung einfach gezeigt wird, daß sowohl die Braggreflexe als auch die diffuse Streuung einschließlich der Zwischenreflexstreuung vom selben Debye-Waller-Faktor abgeschwächt werden. Führt man noch die Fouriertransformation von t_{na} und g_{ab} durch, so erhalten wir für $(\vec{K} \cdot \vec{t}_{na})^2 \ll 1$

$$S(\vec{K}) = N e^{-2L} g(\vec{q}) |\vec{K} t(\vec{q})|^2 \quad (27)$$

Das Ergebnis ist sehr anschaulich und besagt, daß sich die diffuse Streuung als Produkt der Fouriertransformierten der Paarkorrelation und einem Term, der die Fouriertransformierte des Verschiebungsfeldes eines Protons enthält, schreiben läßt. Über das Verschiebungsfeld haben wir unabhängige Information aus der Gitterkonstantenänderung und dem statischen Debye-Waller-Faktor. Es ist daher möglich, $g(q)$ aus der diffusen Streuung abzuseparieren.

Wir sind bisher nur bis zum zweiten Glied der Kumulantenentwicklung gegangen. Berücksichtigt man das nächste Glied, so treten Produkte von drei Besetzungszahlen auf. Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß die Besetzungszahlen unkorreliert sind. Dann ist

$$\langle \tau_a \tau_b \tau_c \rangle_{\text{cum}} = c - 3c^2 + 2c^3 \quad (28)$$

Als Ergebnis einer längeren Rechnung erhält man

$$\begin{aligned} S(\vec{K}) = & c(1-c)e^{-2L|\vec{K}\vec{t}(\vec{q})|^2} + \\ & + (1-2c)2Le^{-2L|\vec{K}\vec{t}(\vec{q})|} \end{aligned} \quad (29)$$

Der erste Term beschreibt den symmetrischen Teil der Huangstreuung (vgl. Gl. (27)).

Der zweite Term in Gl. (29) hat die Eigenschaft, daß er bei einer Spiegelung am Braggreflex sein Vorzeichen wechselt,

da

$$\text{Im } \vec{K} \cdot \vec{t}(\vec{q}) = -\text{Im } \vec{K} \cdot \vec{t}(-\vec{q})$$

gilt.

Der zweite Term in Gl. (29) beschreibt den antisymmetrischen Teil der Huangstreuung. In der üblichen Ableitung kommt nicht zum Vorschein, daß er von Dreiteilchenkorrelationen in seiner Konzentrationsabhängigkeit bestimmt wird.

Die bisherigen Überlegungen können ohne Schwierigkeiten auf den Fall von zwei verschiedenen Punktdefekten ausgedehnt werden. Wir erwähnen das hier, weil Molybdän in Niob ebenso wie der Wasserstoff das Metallgitter verzerrt. Zusätzlich zum Streubeitrag jedes einzelnen Defekts tritt ein Interferenzterm auf, der die Korrelation zwischen den verschiedenen Defekten enthält. Die Erweiterung von Gl. (27) lautet

$$S(\vec{K}) = N e^{-2L} [g_{11}(\vec{q}) |\vec{K} \cdot \vec{t}_1(\vec{q})|^2 + g_{22}(\vec{q}) |\vec{K} \cdot \vec{t}_2(\vec{q})|^2 + g_{12}(\vec{q}) \cdot 2 \text{Re}((\vec{K} \cdot \vec{t}_1(\vec{q}))(\vec{K} \cdot \vec{t}_2(\vec{q})))] \quad (30)$$

mit

$$g_{ij}(\vec{q}) = \frac{1}{N^2} \sum_{a,b} \langle \tau_{ai} \tau_{bj} \rangle e^{i\vec{K}(\vec{R}_a - \vec{R}_b)} \quad (31)$$

7.2 Meßablauf und Auswertung

Die ersten Messungen wurden mit einem $\text{Nb}_{95}\text{Mo}_5$ -Kristall durchgeführt. Sie sollten zeigen, ob es überhaupt möglich ist, die Korrelation der Protonen in der Verzerrungsstreuung zu sehen. Nachdem sich herausgestellt hatte, daß es praktisch durchführbar ist, wurden ausführliche Messungen mit den $\text{Nb}_{97}\text{Mo}_3$ - und $\text{Nb}_{93}\text{Mo}_7$ -Kristallen unternommen. Als Braggreflexe wurden der (330) und (440)-Reflex ausgewählt. Die (hh0)-Reflexe ermöglichen die vollständige Bestimmung des Kraftdipoltensors durch Messung der diffusen Streuung in drei zueinander senkrechten Richtungen ($\vec{q} \parallel \vec{k}$ =radial, $\vec{q} \perp \vec{k}$ =angular).

Die äquidistanten Meßpunkte erstreckten sich bei den radialen Messungen von (2,5/2,5/0) bis (4,5/4,5/0). Radiale und angulare Scans wechselten sich ab. Die gleiche Messung wurde zweimal durchgeführt, um eventuelle Schwankungen auszugleichen. Zu Beginn wurde die Streuintensität des unbeladenen Kristalls bei mehreren Temperaturen gemessen, so daß später für jede benötigte Temperatur eine eigene Referenzmessung vorlag. Die Beladung der $\text{Nb}_{97}\text{Mo}_3$ - und $\text{Nb}_{93}\text{Mo}_7$ -Proben erfolgte mit Deuterium, um die Vergleichbarkeit mit Neutronenmessungen an Nb-D_x zu sichern.

Die erste Wasserstoffkonzentration wurde so gewählt, daß sie von der selben Größenordnung wie die Mo-Konzentration der Proben war (5 bis 6 At% D). Unter diesen Verhältnissen sollte die Wechselwirkung zwischen Molybdän und Deuterium in der Streuung gut sichtbar werden.

Nach den Messungen der diffusen Streuintensität bei mehreren Temperaturen wurden die Proben weiter auf etwa 30 At% D beladen. Diese Konzentration liegt einerseits nahe der kritischen Konzentration von Nb-D_x (c=31 At% D /27/), andererseits befindet sie sich noch unterhalb der Grenze von 40 At% D, ab der sich in Nb-D_x einige noch nicht gut verstandene Vorgänge abspielen /11/. Außerdem sollte im Bereich der kritischen Konzentration die Temperaturabhängigkeit der diffusen Streuung am deutlichsten hervortreten.

Die Auswertung der Messungen wurde gegenüber dem üblichen Verfahren in einigen Punkten erweitert. Sie werden hier nur stichpunktartig erwähnt:

- die Stützstellen des unbeladenen und beladenen Kristalls unterscheiden sich geringfügig durch die Gitteraufweitung. Dieser Unterschied muß in die Auswertung mit einbezogen werden.
- die thermisch diffuse Streuung des unbeladenen und des beladenen Kristalls sind leicht verschieden. Der wesentliche Faktor ist der statische Debye-Waller-Faktor und die Veränderung des thermischen Debye-Waller-Faktors.
- die Konzentrationsabhängigkeit der Parameter, die in die Auswertung eingehen, muß berücksichtigt werden.
- die Intensitäten wurden punktweise korrigiert, und nicht wie üblich mit den Werten der Korrekturfaktoren für $K=G$.

- bei der Berechnung des antisymmetrischen Anteils der diffusen Streuung muß ein trivialer Beitrag abgezogen werden, der von

$$|(\vec{G}+\vec{q})\vec{t}|^2 - |(\vec{G}-\vec{q})\vec{t}|^2 = 4(\vec{G}\vec{t})(\vec{q}\vec{t}) \quad (32)$$

herrührt.

- die Umrechnung der Streuintensität in Einheiten des klassischen Elektronenradius (absolute Einheiten) erfolgte über die thermisch diffuse Streuung. Zusätzlich wurde die Streuung an amorphem Kohlenstoff herangezogen /50/.

Einige der angeführten Korrekturen wirken sich nicht so sehr auf den symmetrischen Teil der Huangstreuung aus, aber für die Bestimmung des antisymmetrischen Anteils sind sie unerlässlich.

Wir erwähnen noch einen wichtigen Unterschied zu vergleichbaren Messungen mit Neutronenkleinwinkelstreuung. Bei der Röntgenstreuung ändert sich der inelastische Untergrund durch den Wasserstoff nur geringfügig und in einer leicht korrigierbaren Weise. Bei der Neutronenstreuung tritt bei der beladenen Probe ein neuer inelastischer Streubeitrag vom Wasserstoff auf, dessen Abtrennung nicht ganz einfach ist.

Eine Auswahl der Rohdaten ist in Abb. 24 bis 27 dargestellt. Für eine vorläufige Beurteilung der Differenz zwischen beladener und unbeladener Probe wird der symmetrische Anteil

doppelt logarithmisch ($\log I$ gegen $\log q$) aufgetragen. Abweichungen der q -Abhängigkeit vom q^{-2} -Verlauf der Einzeldefektstreuung sind zu erkennen.

Aus den Ergebnissen der Huangstreuung von Metzger et al./38/ folgt, daß das langreichweitige Verzerrungsfeld von H in Nb praktisch kubische Symmetrie besitzt, obwohl die Protonen auf Plätzen mit tetragonaler Symmetrie sitzen. Eine Abweichung des Verzerrungsfeldes von der kubischen Symmetrie macht sich in der Verzerrungstreuung in den angularen Richtungen bemerkbar /35/. Wir haben deshalb die angularer Streuintensität unter diesem Gesichtspunkt in $Nb_{1-x}Mo_xD_y$ angesehen. Ein Beispiel ist in Abb. 28 dargestellt. Es tritt in angularer Richtung keine nachweisbare Verzerrungstreuung auf. Wir schließen daraus, daß das Verzerrungsfeld der Protonen in $Nb_{93}Mo_7$ dieselbe Symmetrie besitzt wie in reinem Niob.

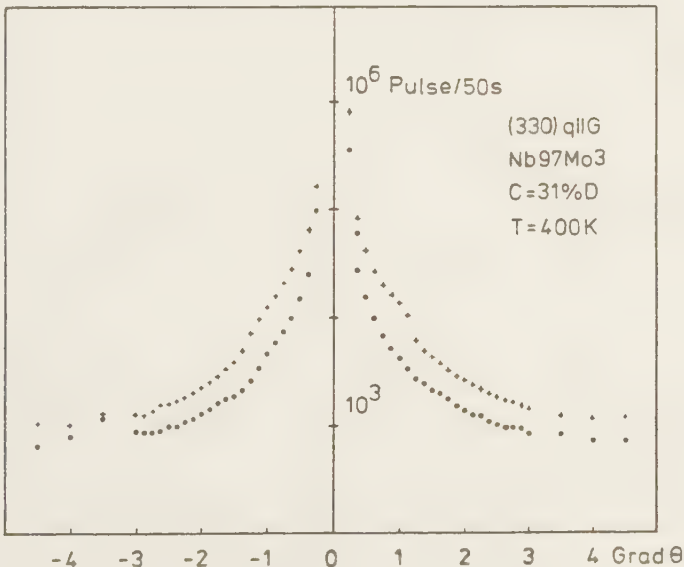


Abb. 24: Diffuse Streuintensität (+ mit D, * ohne D)

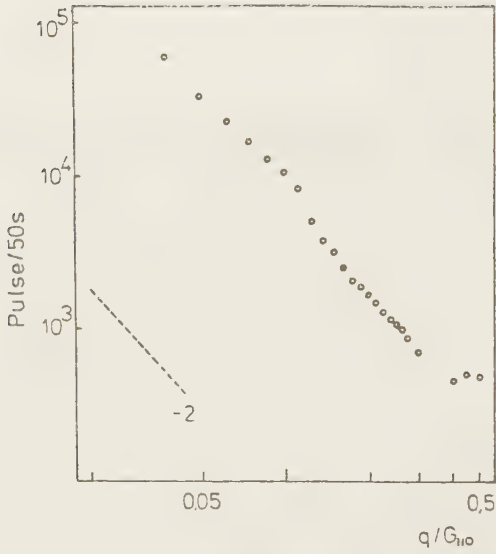


Abb. 25: Symmetrischer Anteil der Verzerrungsstreuung von Abb. 24 ($G=(330)$, radial)

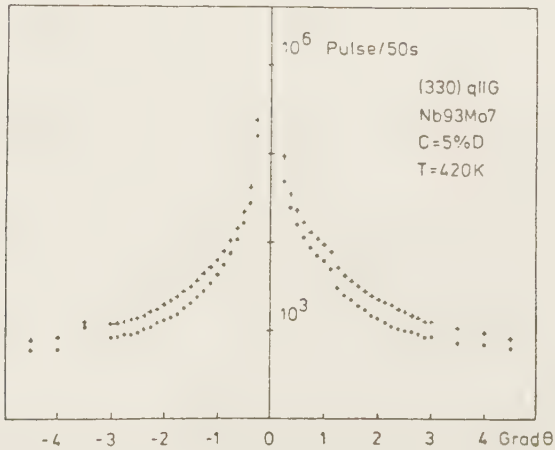


Abb. 26: Diffuse Streuintensität (+ mit, • ohne D)

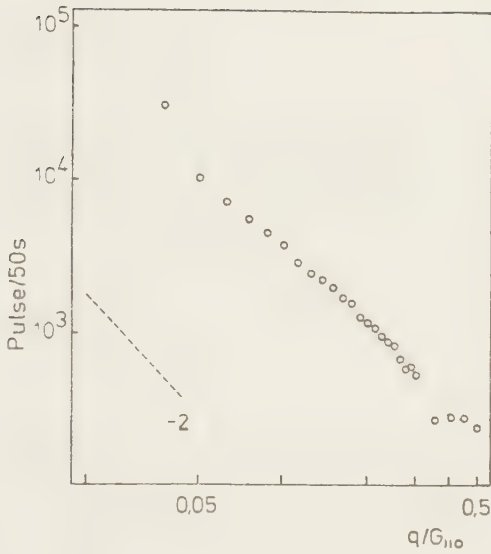


Abb. 27: Symmetrischer Anteil der Verzerrungsstreuung von Abb. 26 ($G=(330)$, radial)

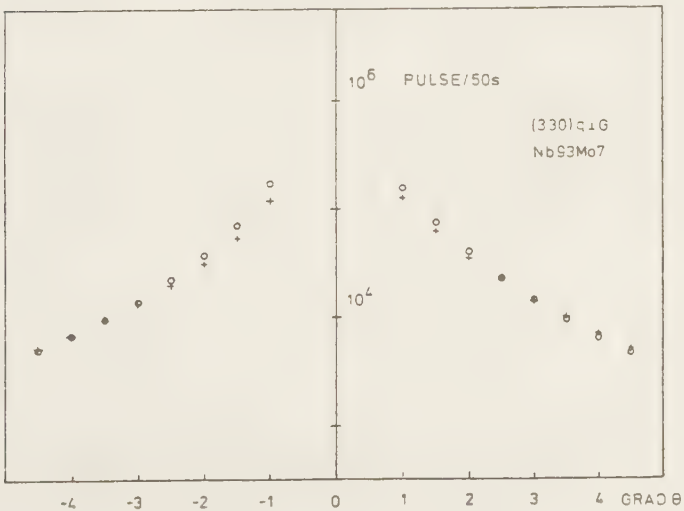


Abb. 28: Diffuse Streuintensität in angularer Richtung zu (330) (+ $c=0$, o $c=30$ At % D)

Im folgenden beschäftigen wir uns mit dem Beitrag der Korrelationen der Protonen zur diffusen Verzerrungsstreuung. Von der Streuintensität (vgl. Gl. (27)) wird bei der symmetrischen Huangstreuung der Term

$$|K_t(q)|^2$$

und bei der antisymmetrischen der Term

$$\text{Im } K_t(q)$$

abgetrennt. Beide Größen wurden mit dem Programm für Zwischenreflexstreuung von H. Dosch berechnet /36/. Dieses Programm arbeitet mit der Gittergreensfunktion von Niob, die aus der Phononendispersion abgeleitet wird. Als Kraftmodell des Defekts werden Kräfte auf die nächsten und übernächsten Nachbarn der Protonen angesetzt /36/

Kräfte auf die 1. Schale $f_1 = 1\text{eV/\AA}$

Kräfte auf die 2. Schale $f_2 = 0.23\text{eV/\AA}$

Der unter diesen Voraussetzungen berechnete Verlauf von $|K \cdot t(q)|^2$ und $\text{Im } K \cdot t(q)$ ist in Abb. 29 doppeltlogarithmisch aufgetragen. In Abb. 30 ist das Verhältnis von $|K \cdot t(q)|^2$ zum Ergebnis der Kontinuumsrechnung dargestellt, das für $q \parallel (hh0)$ durch

$$|\vec{K}t(\vec{q})|^2 = \frac{1}{v_c^2} \frac{4P^2}{(c_{11} + c_{12} + 2c_{44})^2} \left(\frac{G}{q}\right)^2 \quad (33)$$

gegeben ist.

Für $q \rightarrow 0$ liegt eine sehr gute Übereinstimmung vor. Die deutliche q -Abhängigkeit kann man über die Krümmung der Phononendispersion anschaulich verstehen /37/.

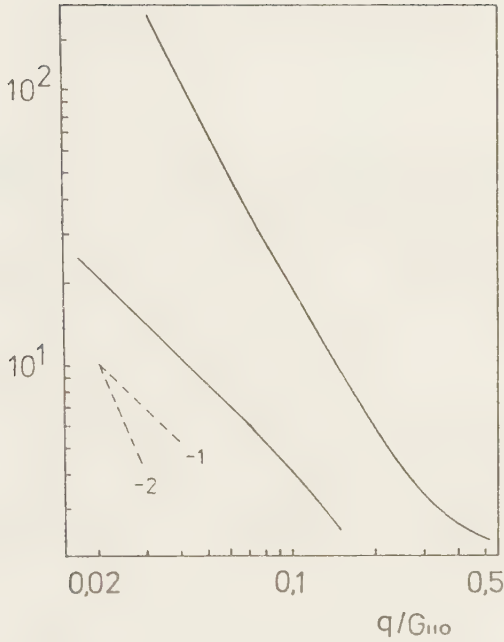


Abb. 29 : $|\vec{k} \cdot \vec{t}_q|^2$ (obere Kurve) und $\text{Im } \vec{k} \cdot \vec{t}_q$ (untere Kurve)

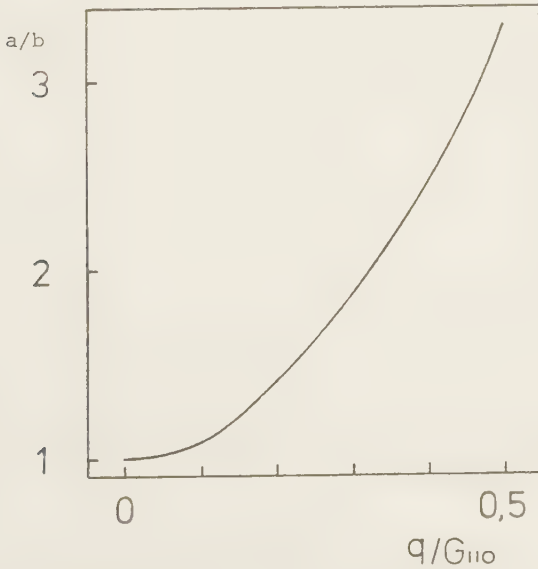


Abb. 30 : Verhältnis von Gitter- (a) zu Kontinuums-
rechnung (b) für $|\vec{k} \cdot \vec{t}_q|^2$

Nun stehen die Hilfsmittel zur Verfügung, um die Fourier-transformierte der Paarkorrelation der Protonen, $g(q)$, aus der diffusen Verzerrungsstreuung abzuseparieren. Eine Auswahl der Resultate ist in den Abb. 31 bis 34 dargestellt. Für kleine q ($q \leq 0.15 \text{ \AA}^{-1}$) liegt der hauptsächliche Fehler in der Umrechnung in absolute Einheiten (r_e^2), während für größere q der Fehler von der Zählstatistik hinzukommt und dominiert.

In der q -Abhängigkeit von $g(q)$ ist Information über die Wechselwirkung der Protonen enthalten. Die Messungen von Münzing /31/ waren auf einen erheblich kleineren q -Bereich beschränkt, so daß sie nur Aussagen über die mikroskopischen Dichtemoden liefern konnten.

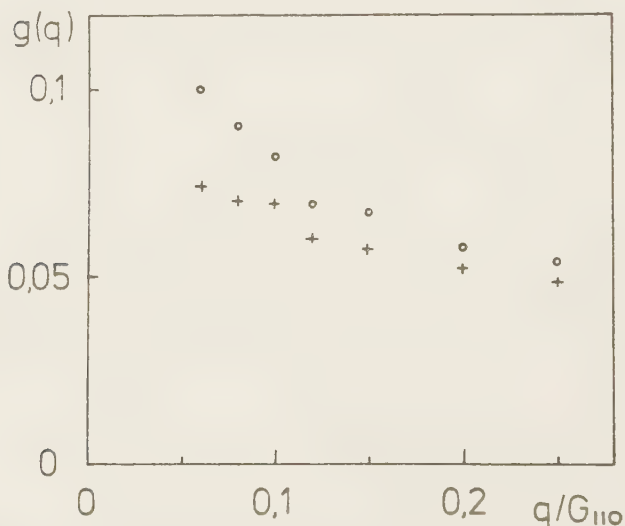


Abb. 31: Fouriertransformierte der Paarkorrelation in (hh0)-richtung von 6 At% D in $\text{Nb}_{97}\text{Mo}_3$ (o T=340 K, + T=470 K)

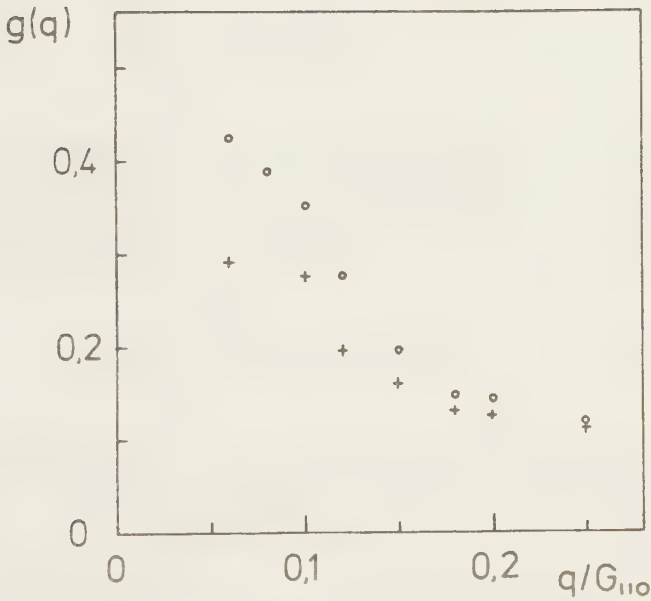


Abb. 32: Fouriertransformierte der Paarkorrelation in (hhO)-
Richtung von 31 At% D in $\text{Nb}_{97}\text{Mo}_3$ (oT=404K, +T=454K)

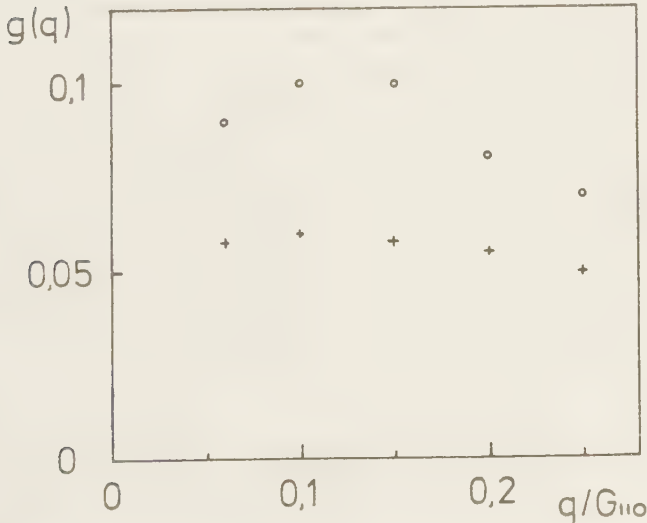


Abb. 33: Fouriertransformierte der Paarkorrelation in (hhO)-
Richtung von 5 At% D in $\text{Nb}_{93}\text{Mo}_7$ (oT=325K, +T=452K)

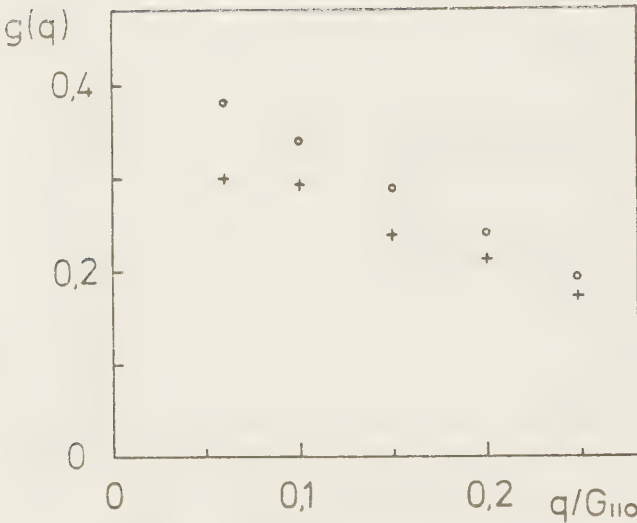


Abb. 34: Fouriertransformierte der Paarkorrelation in (hhO)-
Richtung von 30 At% D in $Nb_{93}Mo_7$ ($\alpha T=325K, +T=452K$)

7.3 Interferenz der Streuung von Mo und H

In den Daten von Abb. 31 bis 34 ist noch der Beitrag von der möglicherweise vorhandenen Korrelation zwischen Molybdän und Wasserstoff enthalten, wie er von Gl. (30) beschrieben wird. Wir diskutieren zwei Extremfälle. Wenn die Wechselwirkung zwischen Molybdän und Wasserstoff stark anziehend ist, können sich Mo-H-Paare bilden. Die Gitterverzerrungen von Mo und H haben verschiedenes Vorzeichen, so daß der Interferenzterm eine Verminderung der Streuintensität bewirkt

$$S_{int} \propto -c_{Mo-H} |P_{Mo} \cdot P_H| \quad (34)$$

Wenn sich Mo und D abstoßen, bildet sich um jedes Mo-Atom eine niedrigere D-Konzentration als im Mittel aus. Der Interferenzterm würde dann zu einer Erhöhung der Streuintensität führen.

$$S_{\text{int}} \propto +c_{\text{Mo}} c_{\text{H}} \left| \frac{P_{\text{Mo}}}{P_{\text{H}}} \right| \quad (35)$$

Die Meßdaten von Abb. 33 sprechen für den zweiten Fall. Das steht auch im Einklang damit, daß die elastische Wechselwirkung zwischen Mo und D abstoßend ist und die Lösungsenthalpie im Grenzfall sehr kleiner Konzentration positiver wird /18/.

Die Temperaturabhängigkeit der diffusen Streuung liefert ebenfalls einen Hinweis für eine abstoßende Wechselwirkung zwischen Mo und D. Eine anziehende Wechselwirkung hätte ein Absinken der Intensität mit sinkender Temperatur zur Folge; beobachtet wird aber das Gegenteil. Mit den vorliegenden Daten ist es nicht möglich, den Interferenzterm von der Huangstreuung der Protonen abzutrennen. Eine Möglichkeit dazu würde die Neutronenstreuung bieten, mit der die unterschiedliche Streulänge von Protonen und Deuteronen ausgenützt werden kann. Ähnliche Probleme bei binären flüssigen Legierungen wurden auf diesem Wege gelöst /39/.

7.4 Spinodaltemperaturen der mikroskopischen Moden

Eine theoretische Behandlung der Korrelation von Protonen in Metallen, die über die Betrachtung der mikroskopischen und makroskopischen Moden hinausgeht, steht noch aus.

Horner und Wagner /2/ geben eine Reihenentwicklung nach Potenzen der Wasserstoffdichte an

$$g_{ab} = \sum_{n=2}^{\infty} c_{ab} \bar{\tau}^n \quad (36)$$

deren Koeffizienten mit einer Clusterentwicklung und einem Monte-Carlo-Verfahren bis $n=5$ berechnet wurden. Die Entwicklung ist aber nach Aussagen der Autoren nur im Gebiet kleiner Wasserstoffkonzentrationen gültig. Wir beschränken uns daher auf die Diskussion des langwelligen Teils der Dichtefluktuationen mit

$$\text{Gitterkonstante } a_{Nb} \ll \lambda \ll \text{Probengröße}$$

der von Bausch, Horner und Wagner /29/ im Rahmen der Ornstein-Zernike-Näherung behandelt wurde.

Der Boltzmannfaktor

$$W(T, \bar{p}, \tilde{p}) \propto \exp[-\beta \Delta F(T, \bar{p}, \tilde{p})] \quad (37)$$

für eine Dichtefluktuation

$$\tilde{\rho}(x) = \rho(x) - \bar{\rho} \quad (38)$$

enthält die Differenz

$$\Delta F(T, \bar{\rho}, \tilde{\rho}) = F(T, \bar{\rho} + \tilde{\rho}) - F(T, \bar{\rho}) \quad (39)$$

wobei

$$F(\rho, T) = F_o(\rho, T) + H_{el} \quad (40)$$

die Freie Energie in Molekularfeldnäherung ist. Man entwickelt nach Potenzen von $\tilde{\rho}$

$$\Delta F = \frac{1}{2} a(T, \bar{\rho}) \int \tilde{\rho}^2(x) dV - \frac{1}{2} \int \int dV dV' \tilde{\rho}(x) W(x, x') \tilde{\rho}(x') \quad (41)$$

Zusammen mit der Entwicklung nach Eigenmoden der Dichte

$$\tilde{\rho}(x) = \sum_{L \neq 0} \tilde{\rho}_L \psi_L(x) \quad (42)$$

erhält man

$$\Delta F = \frac{1}{2} \sum_{L \neq 0} [a(T, \bar{\rho}) - E_L] \cdot \bar{\rho}_L^2 \quad (43)$$

mit E_L als Eigenwert der Mode L. Der Mittelwert von $\bar{\rho}_L^2$ ist dann

$$\langle \bar{\rho}_L \bar{\rho}_L^* \rangle = \frac{k_B T}{a(T, \rho) - E_L} \quad (44)$$

Falls es eine Temperatur T_L gibt, für die

$$a(T_L, \bar{\rho}) = E_L \quad (45)$$

gilt, würden bei ihr die Dichtefluktuationen divergieren. Aus numerischen Berechnungen von $a(T, \rho)$ /2/ findet man, daß

$$a(T, \bar{\rho}) = a_0(\bar{\rho}) + a_1(\bar{\rho}) \cdot T \quad (46)$$

recht gut erfüllt ist. Damit wird aus Gl. (44)

$$\langle |\bar{\rho}_L|^2 \rangle = \frac{k_B}{a_1} \frac{T}{T - T_L} \quad (47)$$

Das besondere an den Metall-Wasserstoff-Systemen ist das diskrete Spektrum der Spinodaltemperaturen T_L /9/. Je höher die Kohärenzspannungen sind, die mit einer Dichtefluktuations verbunden sind, umso kleiner wird T_L .

Die Streuintensität

$$I \propto \langle |\tilde{\rho}_L^2| \rangle |\vec{K} \cdot \vec{t}(\vec{q})|^2 \propto \frac{T}{T - T_L} \quad (48)$$

sollte ein Curie-Weiß-Verhalten zeigen. Trägt man T/I gegen T auf, so erwartet man eine Gerade, deren Schnittpunkt mit der Abszisse T_L liefert.

In Abb. 35 sieht man, daß das recht gut erfüllt ist. Die nach diesem Verfahren ermittelten Spinodaltemperaturen von $\text{Nb}_{95}\text{Mo}_5\text{H}_x$ sind in Abb. 36 gegen die Wasserstoffkonzentration aufgetragen. Die durchgezogene Linie ist der Graph von

$$T_L(c) = T_0 \left(\frac{c_m}{2} \right) \frac{1}{4c_m} c \left(1 - \frac{c}{c_m} \right) \quad (49)$$

mit $c_m = 0.66$, dem gleichen Wert, der zum Fit von Gorskyeffekt /40/, Neutronenkleinwinkelstreuung /31/ und Huangstreuung an Nb-D_x /11/ verwendet wird. Dieser Wert von c_m ist etwa um den Faktor 3 kleiner als der entsprechende Fitparameter von Löslichkeitsmessungen und Messungen des statischen Debye-Waller-Faktors. Zum Vergleich ist die (hh0)-Spinodale von Nb-D_x eingezeichnet, die

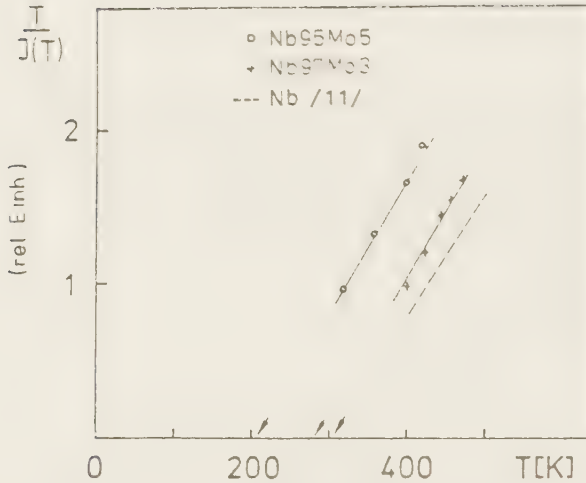


Abb. 35: Graphische Ermittlung der Spinodaltemperaturen der mikroskopischen Moden für Nb, $\text{Nb}_{97}\text{Mo}_3$ und $\text{Nb}_{95}\text{Mo}_5$ mit etwa 30 At% H(D) ($\vec{q} \parallel (\text{hh}0)$)

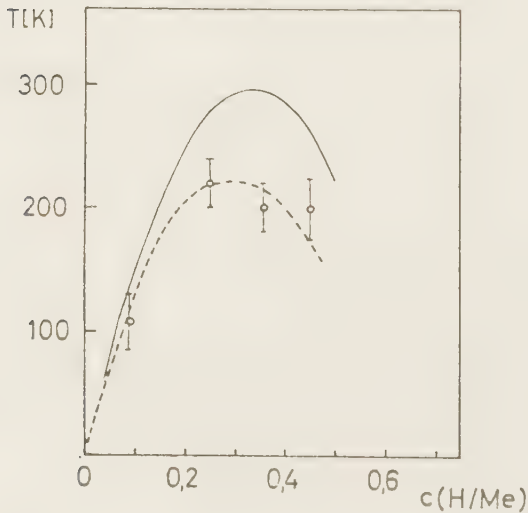


Abb. 36: Spinodaltemperaturen der mikroskopischen Moden ($\vec{q} \parallel (\text{hh}0)$) von H in $\text{Nb}_{95}\text{Mo}_5$ (---○---) und Nb (—)/11/

ebenfalls mit der Methode der Huangstreuung ermittelt wurde /11/. Von der Theorie /33/ wird vorhergesagt, daß die Spinodaltemperaturen vom reduzierten Wellenvektor q abhängen sollten. Wir können deshalb die experimentellen Werte von T_L nur dann mit der Theorie vergleichen, wenn wir diese Dispersion berücksichtigen.

$$T(q) = T(0) - D \cdot q^2 \quad (50)$$

In Abb. 37 ist diese Dispersion mit dem Wert $D = 200 \text{ \AA}^2 \text{ K}$ dargestellt, der mit der Phononendispersion und dem Oktopoltensor berechnet wurde /33/. Wir können bis zur reduzierten Koordinate $q/G = 0.1$ gehen, wenn wir einen Fehler von 5% in Kauf nehmen.

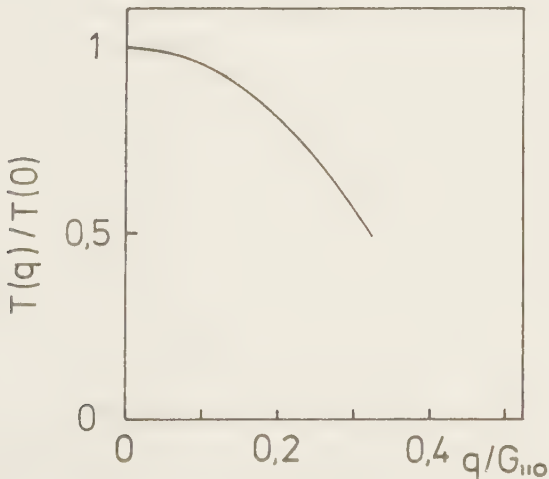


Abb. 37: Abhängigkeit der Spinodaltemperaturen der mikroskopischen Moden vom reduzierten Wellenvektor

Wir schließen aus den Ergebnissen der Messungen der diffusen Verzerrungsstreuung, daß sich die Spinodalttemperaturen der mikroskopischen Moden in vergleichbarem Maße wie die Phasengrenzen zu tieferen Temperaturen verschieben (Abb. 38), wenn man Mo zu Nb legiert. Wir haben nun zwei unabhängige Experimente, die konsistente Trends und Größenordnungen liefern. Die Messung der diffusen Verzerrungsstreuung besitzt eine andere Aussagekraft als die Messung der Phasengrenzen. In die Phasengrenzen gehen die Freien Energien verschiedener Phasen über die Maxwellkonstruktion ein. Die Messung von Dichtefluktuationen bestimmt dagegen die Krümmung in einem Minimum der Freien Energie.

Wir haben in diesem Kapitel darüber hinaus gezeigt, welche Möglichkeiten die diffuse Verzerrungsstreuung bietet, um die Korrelation der Protonen in einem Metall zu bestimmen. Sie kann im Prinzip die Fouriertransformierte der Paar-korrelation in der ganzen Brillouinzone liefern. Der Meßaufwand würde dann aber zusammen mit der hohen Anforderung an die Genauigkeit für eine Rücktransformation sehr groß werden.

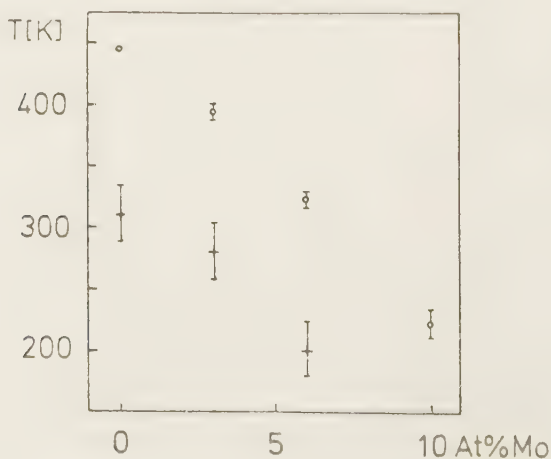


Abb. 38: Vergleich der Phasengrenzen (o) und Spinodalttemperaturen (+) bei $c=30$ At% H für $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x$

8. EINFLUSS DER UNORDNUNG AUF DIE PHASENÜBERGÄNGE VON WASSERSTOFF IN LEGIERUNGEN

Bisher haben wir die Wechselwirkung von Wasserstoff und Molybdän in Niob nur kurz erwähnt. Die Ergebnisse der diffusen Streuung schließen eine anziehende Wechselwirkung aus und lassen eine abstoßende Wechselwirkung plausibel erscheinen. In der Literatur existiert eine Zahl von Arbeiten, die sich mit dem Problem des Trappings (Einfangen an Haftstellen) befassen /42/. Wie sich das Trapping auf die Phasenübergänge auswirkt, ist nur im Fall von tiefen Temperaturen und kleinen Wasserstoffkonzentrationen bekannt. Die Ausscheidung einer neuen Phase wird verhindert, wenn die Protonen gebunden sind. Eine abstoßende Wechselwirkung kann mit diesem Argument nicht behandelt werden.

Wir hatten schon einmal erwähnt, daß Wasserstoff in Metallen als eine Realisierung eines kompressiblen Gittergases angesehen werden kann /1/. Seit den Arbeiten von Lee und Yang /43/ ist die Korrespondenz zwischen Gittergas und Isingmodell bekannt. Damit stehen die umfangreichen Untersuchungen des Isingmodells für die Interpretation der Phasenübergänge von Wasserstoff in Metallen zur Verfügung. Seit längerer Zeit beschäftigen sich viele Arbeiten mit der Frage, wie sich Unordnung auf die Phasenübergänge in Gittermodellen auswirkt /44,45/, da die als Spingläser bezeichneten verdünnten magnetischen Legierungen und ihr Tieftemperaturverhalten noch nicht befriedigend verstanden sind. Die notwendigen Vereinfachungen führen zu Modellen, bei denen die Wechselwirkung zwischen benachbarten Spins unregelmäßig das Vorzeichen wechselt (random bond) oder bei denen ein lokales Magnetfeld von Ort

zu Ort schwankt (random field) . Diese zwei Möglichkeiten stellen nur eine kleine Auswahl der bisher vorgeschlagenen Gittermodelle mit Unordnung dar /45/. Ein Phasendiagramm ist in Abb. 39 gezeichnet. Ein charakteristischer Zug ist die Absenkung der kritischen Temperatur mit wachsendem Parameter der Unordnung. Diese Erscheinung hat uns dazu verleitet, die Übertragung der Spinmodelle auf das Gittergas zu versuchen. Man kann annehmen, daß für Wasserstoff in Legierungen Effekte der Unordnung relevant sein können. Zwei Beispiele seien hier angeführt. Die Federkonstanten zwischen den Metallatomen schwanken in einer Legierung von Paar zu Paar. Diese Unordnung überträgt sich auf die kurzreichweitige Wechselwirkung der Protonen (random bond). Die Bindungsenergie eines Protons variiert in einer Legierung von Platz zu Platz, da die Zusammensetzung der nächsten Nachbarn nicht einheitlich ist (random field).

Von Brout /44/ wurde die Bedeutung des Unterschieds zwischen eingefrorener und ausgeheilte Unordnung hervorgehoben. Bei der ausgeheilten Unordnung stehen die Spins oder die Teilchen des Gittergases mit den Defekten im Gleichgewicht; bei der eingefrorenen Unordnung ist das nicht der Fall. Während die ausgeheilte Unordnung mit den üblichen Methoden behandelt werden kann, ist das im Fall der eingefrorenen Unordnung anders. Man muß zuerst die Freie Energie mit einer gegebenen Konfiguration $[\sigma_i]$ von Defekten berechnen, um danach über alle Konfigurationen zu mitteln:

$$\bar{F} = \sum_{[\sigma_i]} P([\sigma_i]) F[\sigma_i] \quad (51)$$

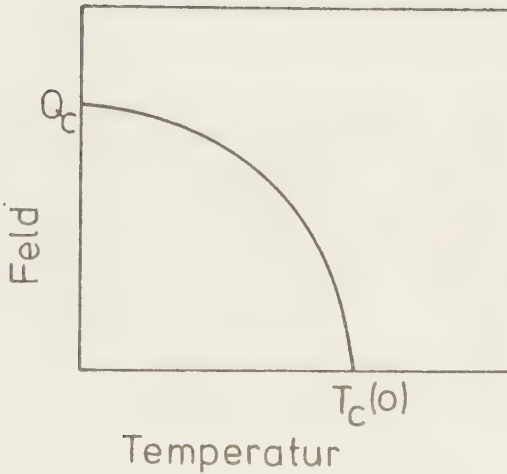


Abb. 39: Phasendiagramm für ein Isingmodell mit
"random field" Q (Breite der Gaußverteilung)
(nach /45/)

Da die Mittelung über $\ln Z$ schwierig zu berechnen ist,
haben mehrere Autoren den sogenannten replica trick vor-
geschlagen/46/, der auf der Identität

$$\ln Z = \lim_{n \rightarrow 0} \frac{1}{n} (Z^n - 1) \quad (52)$$

beruht. Das Verfahren führt jedoch in bestimmten Fällen
zu falschen Resultaten. Von Schneider und Pytte /47/ wurde
ein Isingmodell mit einer Wechselwirkung von unendlicher
Reichweite und statistisch unabhängigen lokalen Feldern
mit Gaußverteilung exakt gelöst.

Die Replicamethode liefert für dieses Modell die richtige Lösung, aber nicht für das entsprechende Modell mit random bonds. Wir übertragen die Ergebnisse von Schneider und Pytte auf den Fall eines Gittergases mit langreichweitiger elastischer Wechselwirkung und einem random field, das u.a. von der Wechselwirkung der Protonen mit den Mo-Atomen hervorgerufen wird.

Die Energie des Gittergases wird durch

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{a,b} W_{ab} \tau_a \tau_b - \sum_{a,c} V_{ac} \tau_a \sigma_c \quad (53)$$

(W_{ab} : Wechselwirkung der Protonen, V_{ac} : W.W. der Protonen mit Molybdän, σ_c : Mo-Besetzungszahl) beschrieben. Da sich die Mo-Atome um mehrere Größenordnungen langsamer bewegen als die Protonen, kann (53) auch als

$$H[\sigma] = -\frac{1}{2} \sum_{a,b} W_{ab} \tau_a \tau_b - \sum_a \tau_a h_a[\sigma] \quad (54)$$

mit

$$h_a[\sigma] = \sum_c V_{ac} \sigma_c$$

als äußerem Feld interpretiert werden. Übersetzt man die Ergebnisse von /47/ in die Sprache des Gittergases, so wird aus der Suszeptibilität

$$\chi = \frac{\beta(1-\hat{q})}{1-2\beta J(1-\hat{q})} \quad \hat{q} := \langle s_i \rangle^2 \quad (55)$$

der Grenzfall $q \rightarrow 0$ von $\bar{g}(q)$

$$\bar{g}(q) = \frac{1}{N} \frac{[c(1-c) - Q]}{1 - \beta W(q)[c(1-c) - Q]} \quad (56)$$

Dabei ist

$$Q := \overline{\langle \tau_i \rangle^2} - \overline{\langle \tau_i \rangle}^2 \quad (57)$$

das mittlere statistische Schwankungsquadrat der Besetzungszahlen τ_i . Dieses Ergebnis hat eine anschauliche Interpretation. Durch die vom fluktuierenden Feld $[h_i]$ induzierten statischen Dichtefluktuationen werden die thermischen Fluktuationen vermindert, bis sie bei

$$Q = c(1-c)$$

schließlich ganz verschwinden.

Die Spinodalktemperatur des ungestörten Systems,

$$T_L = W(0)c(1-c)$$

wird zu

$$T_L(Q) = W(0)[c(1-c) - Q] \quad (58)$$

und sie sinkt mit wachsender Unordnung. Eine Vorhersage dieses Modells besagt, daß die Spinodaltemperaturen von Wasserstoff in verdünnten Legierungen $A_{1-x}B_x$ ($x \ll 1$) immer kleiner oder gleich $T_S(x=0)$ sind, da stets $Q \geq 0$ ist. Mit den aus der Literatur zugänglichen Informationen /17/ findet man keinen Widerspruch zu dieser Vorhersage.

Es soll nun versucht werden, die Vorhersage von Gl. (58) mit den experimentell ermittelten Temperaturen zu vergleichen. Dazu muß die Größe Q mit der Wechselwirkung von Mo und H in Verbindung gebracht werden. Um uns die Aufgabe zu erleichtern, vernachlässigen wir die Wechselwirkung der Protonen. Wir nehmen außerdem an, daß höchstens ein Proton pro Metallatom in das Gitter eingebaut werden kann. Der extremste Fall wäre gegeben, wenn die nächsten Nachbarn eines Mo-Atoms durch die abstoßende Wechselwirkung nicht besetzt werden. Dann folgt aus einer einfachen Rechnung

$$Q = c^2 \frac{4c_{Mo}}{1 - 4c_{Mo}} \quad (59)$$

unter der Voraussetzung $c_{Mo} \ll 1$. Die mit Gl. (58) berechnete relative Änderung der Spinodaltemperaturen ist in Abb. 40 zusammen mit den experimentellen Werten von Kap. 7 gegen die Konzentration aufgetragen. Mit unserem einfachen Modell kann die Größenordnung der Veränderung ganz gut beschrieben werden.

Einige Verbesserungen in den Annahmen und Rechnungen sollten möglich sein. Sowohl die Annahme einer Gaußverteilung von $[h_i]$, die den Rechnungen von /47/ zugrunde liegt, als auch die fehlende Korrelation des Feldes auf

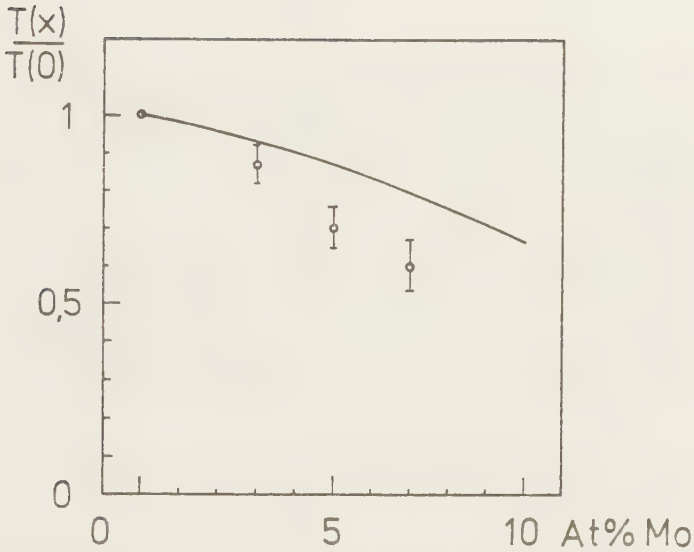


Abb. 40: Vergleich der Vorhersage von Gl. 58 (—) mit der relativen Änderung der Spinodaltemperaturen (ϕ)

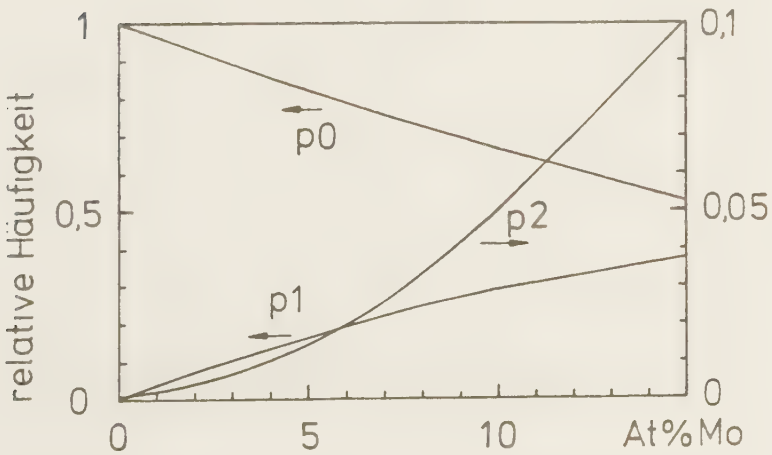


Abb. 41: Relative Häufigkeit verschiedener Tetraederumgebungen (p0=4 Nb,0 Mo; p1=3Nb,1Mo; p2=2Nb,2Mo) in $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x$ -Legierungen

verschiedenen Plätzen ist in unserem Fall nicht erfüllt. Da ein Mo-Atom nicht nur einzelne Tetraederplätze, sondern eine ganze Umgebung beeinflusst, ist das Feld auf diesen Plätzen nicht unabhängig voneinander. Wir haben bei der Herleitung von Gl. (59) auch angenommen, daß sich unter den nächsten Nachbarn eines Protons höchstens ein Mo-Atom befindet. In Abb. 41 ist die relative Häufigkeit der verschiedenen Tetraederumgebungen (0,1,2 Mo-Atome) gegen die Mo-Konzentration aufgetragen. Es wurde dabei angenommen, daß jeder Platz des Metallgitters mit der Wahrscheinlichkeit c_{Mo} mit einem Mo-Atom besetzt wird. Man sieht, daß für die von uns verwendeten Legierungen die vorhin erwähnte Annahme gerade noch gerechtfertigt ist.

In einer neueren Arbeit von C. Hall et al. /48/ wird eine andere Methode angewandt, um den Einfluß des Trappings auf die Phasenübergänge in Legierungen zu berechnen. Aus den bekannten Eigenschaften von Wasserstoff in Niob und Vanadium wird ein mittleres Gitter konstruiert. Dann wird nach dem Verfahren von Horner und Wagner /2/ die α - α' -Phasengrenze berechnet. Das Trapping von H an V wird dadurch berücksichtigt, daß eine effektive V-Konzentration eingeführt wird, die höher als die tatsächlich vorliegende ist, da sich ja mehr Wasserstoff in der Nähe von V als von Nb befindet. Man sieht aber, daß dieses Verfahren für H in $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x$ nicht verwendet werden kann. Würde man mit der abstoßenden Wechselwirkung zwischen Mo und H eine effektive Mo-Konzentration berechnen, so wäre diese fast Null. Die Phasengrenzen sollten dann identisch sein mit denen von Nb-H_x , im offensichtlichen Widerspruch zum Experiment.

Die Folgerungen aus der Unordnung, die von den Kraftkonstanten und den Bindungsenergien eingeführt wird, sind in der Rechnung von C. Hall et al. nicht enthalten. Gerade die Unordnung bietet aber bei Wasserstoff in Legierungen eine interessante Physik an.

9. ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Ziele verfolgt, die nicht unabhängig voneinander sind. Die Untersuchung eines speziellen Metall-Wasserstoff-Systems war verbunden mit einer Weiterentwicklung der Möglichkeiten, die die diffuse Verzerrungsstreuung von Röntgenstrahlen bietet.

Die Erwartungen, die mit der Auswahl von Molybdän als Legierungspartner von reinem Niob verbunden waren, wurden weitgehend erfüllt. Die gute Qualität der Einkristalle und die stetige Änderung der Materialeigenschaften erlauben einen Vergleich der Phasenübergänge von Wasserstoff in den Legierungen mit denen in reinem Niob. Aus dem Vergleich der gemessenen Veränderung der Phasengrenzen mit Abschätzungen, die sich nur auf die elastische Wechselwirkung beziehen, kann man schließen, daß zur Vorhersage der Phasendiagramme mehr als nur die elastische Wechselwirkung berücksichtigt werden muß.

Ein Faktor, der hier eine Rolle spielt, ist die Unordnung, die auf die unterschiedliche Wechselwirkung der Protonen mit den beiden Komponenten der Legierung zurückzuführen ist.

Der Hauptteil der Arbeit befaßt sich mit der diffusen Verzerrungsstreuung. Die Gewißheit, daß es sich bei der temperaturabhängigen diffusen Streuung um die Auswirkung der Korrelation der Protonen auf die Verzerrungsstreuung handelt, hat mehrere Gründe. Auf der theoretischen Seite

bilden die Rechnungen von S. Dietrich /33/ eine sichere Grundlage der Experimente. Bei der Auswertung ist die Korrektur der Streuintensitäten mit dem experimentell ermittelten thermischen Debye-Waller-Faktor hervorzuheben. Die erzielten Ergebnisse stimmen in ihrem Temperaturverlauf sehr gut mit den Vorhersagen der Theorie überein.

Es wäre sicher für das Verständnis von Wasserstoff in Niob förderlich, die Fouriertransformierte der Paar-korrelation in der ganzen Brillouinzone zu messen. Der damit verbundene Aufwand ist aber nicht unbeträchtlich. Die Erfahrungen, die wir in dieser Arbeit gewonnen haben, könnte man auch auf die Untersuchung der spinodalen Entmischung in anderen Systemen übertragen.

LITERATURVERZEICHNIS

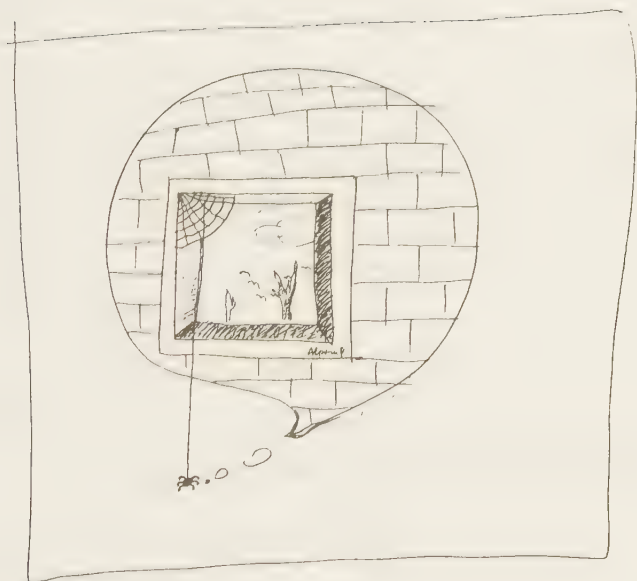
- /1/ a) G. Alefeld, phys. stat. sol. 32, 67 (1969)
b) H. Wagner, Elastic Interaction and Phase Transitions
in Coherent Metal-Hydrogen Alloys in: Topics in
Applied Physics, ed. G. Alefeld, J. Völkl, Springer
Berlin, Heidelberg, New York 1978
- /2/ H. Horner and H. Wagner, J. Phys. C7, 3305 (1974)
- /3/ M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, Mc Graw-
Hill, 1958
- /4/ P. Bujard, R. Sanjines, E. Walker, J. Ashkenazi and
M. Peter, J. Phys. F: Metal Phys. 11, 775-86 (1981)
- /5/ B.M. Powell, P. Martel and A.D.B. Woods,
Phys. Rev. 171, 727 (1968)
- /6/ W.L. Mc Millan, Phys. Rev. 167, 331 (1968)
- /7/ F.J. Morin, J.P. Maita, Phys. Rev. 129, 1115 (1963)
- /8/ K.W. Kehr, JÜL-Bericht, JÜL-12211, KFA Jülich (1975)
- /9/ H. Wagner, H. Horner, Advances in Physics 23, 587 (1974)
- /10/ M. Pick and S.M. Shapiro, preprint (1982)

- /11/ E. Burkel, Dissertation Universität München (1982)
- /12/ J.W. Cahn, Acta Met. 9, 795 (1961)
- /13/ H. Bückle, Z. Metallf. 1, 53 (1946)
- /14/ E.S. Black, D.W. Lynch and C.G. Olson,
Phys. Rev. B 16, 2337 (1977)
- /15/ E. Colavita, A. Franciosi, R. Rosei, F. Sacchetti,
E.S. Giuliano, R. Rugger and D.W. Lynch
Phys. Rev. B 20, 4864 (1979)
- /16/ A. Inoue, M. Katsura and T. Sano, J. Less-Comm.Met.
55, 9 (1977)
- /17/ D.G. Westlake, An Introduction to Hydrogen in Alloys
in: Metal Hydrides, ed. G. Bambakidis, Plenum Press
New York and London, 1981
- /18/ H. Katsuta and R.B. Mc Lellan, J. Phys. Chem. Solids
40, 945 (1979)
- /19/ H. Neff, Grundlagen und Anwendung der Röntgenfein-
strukturanalyse, R. Oldenbourg Verlag München, 1962
- /20/ A. Guinier, X-Ray Diffraction, Freeman and Co.,
San Francisco, 1963
- /21/ W.K. Mayer, Dissertation Universität München (1981)

- /22/ G. Leibfried, Gittertheorie der mechanischen und thermischen Eigenschaften der Kristalle, in: Handbuch der Physik Bd. VII, Teil 1, Springer 1955
- /23/ G. Steyrer, Diplomarbeit Universität München (1982)
- /24/ H. Behr, H. Metzger and J. Peisl, J. Less-Comm. Met. 88, 159 (1982)
- /25/ H. Zabel, G. Alefeld and J. Peisl, Scripta Met. 9, 1345 (1975)
- /26/ T. Schober and H. Wenzl: The systems NbH(D), TaH(D), VH(D):Structures, Phase Diagrams, Morphologies, Methods of Preparation, in: Topics in Applied Physics Vol. 29, ed. G.Alefeld and J. Völkl, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1978
- /27/ H. Zabel, Dissertation Universität München (1978)
- /28/ R. Bausch and M.A. Pick, J. Phys. F 6, 1751 (1976)
- /29/ R. Bausch, H. Horner, H.Wagner, J. Phys. C 8, 2559 (1975)
- /30/ H. Conrad, G. Bauer, G. Alefeld, T. Springer and W. Schmatz, Z. Physik 266, 239 (1974)
- /31/ W. Münzing, Dissertation TU München (1978)

- /32/ M.A. Krivoglaз, Theory of X-Ray and thermal neutron scattering by real crystals, Plenum Press, New York 1969
- /33/ S. Dietrich, Sektion Physik, Universität München, nicht veröffentlicht
- /34/ H. Trinkaus, Z. Angew. Physik 31, 229 (1971)
- /35/ P.H. Dederichs, J. Phys. F 3, 471 (1973)
- /36/ H. Dosch, Diplomarbeit Universität München (1980)
- /37/ H. Dosch, private Mitteilung
- /38/ H. Metzger, J. Peisl and J. Wanagel, J. Phys. F 6, 2195 (1976)
- /39/ P. Chieux: Liquid Structure Investigation by Neutron Scattering, in: Neutron Diffraction, ed. H. Dachs, Springer Berlin, Heidelberg, New York 1978
- /40/ H.C. Bauer, J. Völkl, J. Tretkowski and G. Alefeld, Z. Physik B 29, 17 (1977)
- /41/ J. Tretkowski, J. Völkl and G. Alefeld, Z. Physik B 28, 259 (1977)

- /42/ Ch.A. Wert: Trapping of Hydrogen in Metals, in: Topics in Applied Physics Vol. 29, ed. G. Alefeld and J. Völkl, Springer Heidelberg, Berlin, New York 1978
- /43/ T.D. Lee and C.N. Yang, Phys. Rev. 87, 410 (1952)
- /44/ R. Brout, Phys. Rev. 115, 924 (1959)
- /45/ A. Aharony, J. Magn. Magn. Mat. 7, 198 (1978)
- /46/ S.F. Edwards and P.W. Anderson, J. Phys. F 5, 965 (1975)
- /47/ T. Schneider and E. Pytte, Phys. Rev. B 15, 1519 (1977)
- /48/ M. Futran, S.G. Coats, C.K. Hall, J. Chem. Phys. 77, 6223 (1982)
- /49/ F.A. Fischer, Einführung in die statistische Übertragungstheorie, Bibliographisches Institut, 1969
- /50/ C.J. Sparks and B. Borie: Methods of Analysis for Diffuse X-ray Scattering modulated by Local Order and Atomic Displacements, in: Local Atomic Arrangements studied by X-ray Diffraction, ed. J.B. Cohen and J.E. Hilliard, Gordon and Breach New York, London, Paris, 1966



mit freundlicher Genehmigung von P. Alpern

Mein herzlicher Dank gilt:

Herrn Prof. J. Peisl für die Anregung zu dieser Arbeit
und für sein ständig förderndes Interesse;

Herrn Prof. H. Wagner und den Mitarbeitern seines Lehr-
stuhls für viele klärende Diskussionen;

Herrn Dr. W.K. Mayer für seine Hilfe bei der Erstellung
von Programmen und einiges mehr;

Herrn Dr. U. Essmann vom MPI für Metallforschung für
die Legierungseinkristalle;

Herrn Dr. S. Dietrich für seine unveröffentlichten
Rechnungen;

Herrn H. Dosch für die Berechnung des Verzerrungsfeldes;

Herrn Dr. H. Dorner von der TU München für die Hilfe
bei den DTA-Messungen;

den Mitarbeitern der Werkstatt für die Durchführung
der mechanischen Arbeiten und ihre ständige Hilfsbe-
reitschaft;

Allen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung
und Technologie unterstützt.

Wilhelm Fenzl
Wilhelmstr. 3
8 München 40

Lebenslauf

15. 9. 1949	geboren in München
1955 - 1962	Volksschule
1962 - 1966	Realschule
1966	Mittlere Reife
1966 - 1968	Ausbildung bei der Fa. Rohde & Schwarz in Elektronik
1969 - 1971	Besuch des Münchenkollegs
1971	Abitur
1971 - 1972	Wehrdienst
1972 - 1978	Studium der Physik an der Ludwigs- Maximilians-Universität München
seit 1978	wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl Prof. J. Peisl an der Universität München

